

Präparative und spektroskopische Untersuchungen an Germanium-, Zinn- und Blei-Phosphinen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Peter Schwabe
aus Plauen/Vogtland

Marburg 1966

Kleinoffsetdruck: Görich & Weiershäuser, Marburg

Präparative und spektroskopische Untersuchungen an Germanium-, Zinn- und Blei-Phosphinen



Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Peter Schwabe

aus Plauen/Vogtland

Marburg 1966



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-
Universität Marburg/Lahn als Dissertation angenommen

Tag der mündlichen Prüfung am 5.11.66

Berichterstatter: Prof. Dr. Max Schmidt

Mitberichterstatter: Prof. Dr. C. Mahr

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1965 bis September 1966 im Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg und im Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg unter Leitung von Herrn Professor Dr. Max Schmidt durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Max Schmidt

danke ich an dieser Stelle herzlich für sein stetes Interesse an dieser Arbeit und die großzügige Gewährung von Institutsmitteln.

Herrn Dr. Herbert Schumann

danke ich herzlich für viele wertvolle Anregungen und klärende Diskussionen, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen.

Herrn Prof. Dr. C. Mahr sowie den Herren Dr. G. Storck und Dr. K. Müller danke ich für ihre Hilfe bei der Ausführung von Metallanalysen durch Röntgenfluoreszenzspektroskopie.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inhaltsverzeichnis

Kapitel		Seite
1	Problemstellung	1
2	Beschreibung der Ergebnisse	2
2.1	Bisheriger Kenntnisstand	2
2.2	Ausgangsmaterialien	6
2.3	Darstellung von Organoelementphosphinen	8
2.3.1	Organoelementphosphine vom Typ MePC_2	8
2.3.2	Organoelementphosphine vom Typ Me_2PC	10
2.3.3	Organoelementphosphine vom Typ Me_3P	12
2.3.4	Unsymmetrisch substituierte Organometall- phosphine	14
2.3.4.1	Lithium-triphenylzinn-phenylphosphid	16
2.3.4.2	Triphenylgermanium-triphenylzinn- phenylphosphin	16
2.3.4.3	Triphenylzinn-triphenylblei-phenylphosphin	17
2.3.4.4	Lithium-bis-triphenylzinn-phosphid	18
2.3.4.5	Bis-triphenylzinn-triphenylgermanium-phosphin	18
2.3.4.6	Bis-triphenylzinn-triphenylblei-phosphin	19
2.3.5	Versuche zur Darstellung von Triphenyl- germanium-triphenylzinn-triphenylblei-phosphin	20
2.3.6	Zusammenfassung	22
2.4	Chemische Reaktionen	24
2.4.1	Oxydation	24
2.4.2	Die Addition von Schwefel	27
2.4.3	Addition von Alkyljodid	28
2.4.4	Alkalische Spaltung	29
2.5	Infrarot-Spektren	32
2.5.1	Allgemeines	32
2.5.2	Phosphine des Typs $\text{R}_3\text{Me-PR}_2$	34
2.5.3	Phosphine des Typs $(\text{R}_3\text{Me})_2\text{PR}$	36

Kapitel		Seite
2.5.4	Phosphine des Typs $(R_3Me)_3P$	38
2.5.5	Unsymmetrische Phosphine	41
2.6	Diskussion der Ergebnisse	43
3	Beschreibung der Versuche	45
3.1	Analysenmethoden	45
3.2	Durchgeführte Versuche	45
4	Zusammenfassung	65
5	Literaturverzeichnis	68

1 Problemstellung

Im Gegensatz zu den schon seit vielen Jahren untersuchten Germanium-, Zinn- und Blei-Chalkogeniden wurde die Chemie entsprechender IVb-Verbindungen mit den Elementen der V. Hauptgruppe des Periodensystems bis in die jüngste Zeit kaum bearbeitet.

Erst in den letzten Jahren wurden in wenigen Arbeiten einige Verbindungen mit kovalenten IVb-Vb-Bindungen beschrieben. Über Struktur, Stabilität und Eigenschaften dieser Verbindungen war nur wenig und Widersprechendes zu erfahren.

Diese spärlichen Kenntnisse sollten im Rahmen der vorliegenden Arbeit durch die systematische Synthese und Untersuchung von Modellsubstanzen des Typs



(Me = Ge, Sn, Pb; R = Kohlenwasserstoffrest)

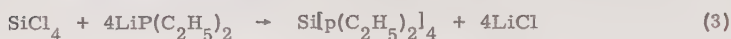
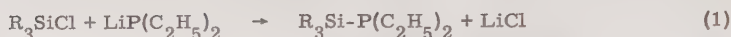
bereichert und auf eine breitere Grundlage gestellt werden. Ein neuer universell anwendbarer Syntheseweg sollte die Darstellung einer größeren Zahl derartiger Metallphosphine ermöglichen. Das Studium ihrer chemischen Eigenschaften und ihrer Infrarot-Spektren sollte dann einen ersten Einblick in die Natur der kovalenten Bindung zwischen Germanium, Zinn und Blei einerseits und Phosphor andererseits ermöglichen.

Im folgenden wird beschrieben, wie weit diese Aufgabe gelöst werden konnte.

2 Beschreibung der Ergebnisse

2.1 Bisheriger Kenntnisstand

Die ersten monomeren Verbindungen des Phosphors mit den schweren IVb-Elementen wurden nach 1955 von G. Fritz beschrieben¹⁻³⁾. Er erhielt Organosilylphosphine durch Abspaltung von Lithiumchlorid aus Alkylchlorosilanen und Lithiumdiäthylphosphid nach folgendem Schema:



Durch Anlagerung von Äthyljodid konnten daraus die entsprechenden Phosphoniumsalze gewonnen werden⁴⁾. Die erste Modellschubstanz des Typs PSi_3 erhielt A. J. Leffler⁵⁾ bei der Synthese des Tris-trimethylsilyl-phosphins, während den eigentlichen Grundkörper dieser Reihe, das Trisilylphosphin, E. Amberger⁶⁾ synthetisierte.

Die ersten homologen Germaniumverbindungen fanden wenig später F. Glockling und Mitarbeiter^{7, 8)}. Neben polymeren Verbindungen erhielten sie durch Umsetzung von Lithium-diphenylphosphid mit entsprechenden halogenfunktionellen Germaniumverbindungen in Tetrahydrofuran die in den folgenden Gleichungen dargestellten monomeren Modellschubstanzen:



Ein größeres Interesse fanden bisher die Organozinnphosphine. Bereits 1959 synthetisierten Kuchen und Buchwald⁹⁾ nach folgender

Gleichung das Triäthylstannyl-diphenylphosphin.



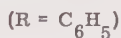
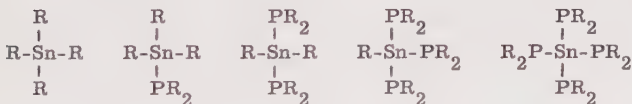
Dieser Synthese folgte in einer russischen Arbeit die Darstellung des Tris-trimethylzinn-phosphins ¹⁰⁾ aus Trimethylzinnchlorid und Kaliumphosphid KPH_2 .

Eine größere Anzahl von gezielt dargestellten kovalenten Zinn-Phosphor-Verbindungen wurde erst nach 1963 von H. Schumann, H. Köpf und M. Schmidt beschrieben ^{11, 12, 13)}. In diesen Arbeiten wurde gefunden, daß elementarer Phosphor bei höheren Temperaturen mit Tetraphenylzinn reagiert. Die Endprodukte dieser Umsetzungen sind Triphenylphosphin und legierungsartige Zinnphosphide. Unter günstigen Bedingungen lassen sich dabei auch eine ganze Reihe sehr interessanter Zwischenprodukte nachweisen, die alle kovalente Zinn-Phosphor-Bindungen enthalten.

Da diese komplizierte, im Detail noch nicht aufgeklärte Reaktion zu äußerst schwierig aufzuarbeitenden Gemischen führt, wurden systematisch übersichtlichere Synthesewege gesucht, um einfach gebaute, kovalente Zinn-Phosphor-Verbindungen darzustellen.

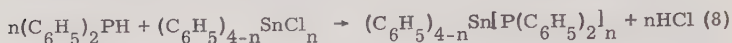
Innerhalb dieser Untersuchungen konnten zwei Verbindungsreihen aufgebaut werden:

Ersetzt man im Zinntetraphenyl schrittweise alle vier Phenylgruppen durch Diphenylphosphinreste, so erhält man eine Reihe theoretisch möglicher kovalenter Zinn-Phosphine.

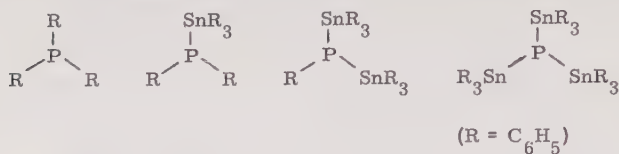


Alle vier Glieder dieser Reihe konnten durch Umsetzung von Diphenylphosphin mit den entsprechenden Phenylzinnhalogeniden bzw. Zinn-

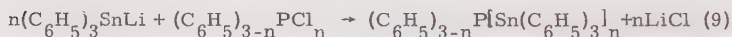
tetrachlorid in Gegenwart von Triäthylamin als Chlorwasserstoff-Acceptor dargestellt werden.



Eine zweite Reihe von Organozinn-phosphinen leitet sich vom Triphenylphosphin ab. Hier können die Phenylgruppen schrittweise durch Triphenylzinnreste ersetzt werden.



Die zweiten Glieder beider Reihen sind naturgemäß identisch. Die Verbindungen dieser zweiten Reihe konnten durch Umsetzung von Phosphortrichlorid bzw. den entsprechenden Organophosphorhalogeniden mit Lithium-triphenylstannan in Tetrahydrofuran erhalten werden.



In Stickstoffatmosphäre verlaufen die Reaktionen glatt. Um Nebenreaktionen auszuschalten ist es allerdings unbedingt erforderlich, Lithium-triphenylstannan in die vorgelegte Lösung der Phosphorhalogenide so langsam einzutropfen, daß nie ein Überschuß an dem sehr reaktionsfähigen Lithium-triphenylstannan vorliegt. Kehrt man die Reaktionsfolge um, so entstehen auf bisher ungeklärten Wegen ringförmige Phenylzinnphosphine der Struktur $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnP}(\text{C}_6\text{H}_5)]_3$ oder $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnPSn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ ¹³⁾. Zu gleichen Ergebnissen kamen auch Schindlbauer und Hammer¹⁴⁾, die aus Lithium-triphenylstannan und Diphenylchlorphosphin Organozinnphosphine darstellen wollten. Diese Autoren konnten allerdings nur Organozinnphosphinate neben Hexaphenyldistannan, Triphenylphosphin, Zinntetraphenyl und Lithiumchlorid isolieren.

Auch beim Eintropfen von Lithium-triphenylstannan in die Lösungen der Organochlorphosphine konkurrieren Nebenreaktionen mit der Bildung der Organozinnphosphine. Man erhält durch Umhalogenierungsreaktionen beträchtliche Mengen Hexaphenyldistannan neben phenylhaltigen Phosphor-Polymeren, was die Ausbeuten an Zinn-Phosphor-Verbindungen teilweise erheblich herabsetzt.

Auch Campell, Fowles und Nixon¹⁵⁾ konnten inzwischen durch Umsetzung von Alkylzinnhalogeniden mit Lithium-diphenylphosphid einige Trialkylzinn-diphenylphosphine darstellen.

Über kovalente Blei-Phosphor-Verbindungen war zu Beginn dieser Arbeit noch nichts bekannt. Das gleiche gilt allgemein für das chemische Verhalten derartiger Verbindungen mit kovalenten IVb-Phosphor-Bindungen. Es wurde zwar in einigen Arbeiten festgestellt, daß diese Substanzen oxydationsempfindlich sind und hierbei unter Aufnahme zweier Sauerstoffatome pro IVb-Phosphor-Bindung in Organometallphosphinate übergehen. Der genaue Ablauf dieser Oxydation konnte jedoch noch nicht geklärt werden.

Auch über die Bindungsverhältnisse lagen bisher nur einige Hypothesen vor, die durch wenige Reaktionen an der kovalenten Zinn-Phosphor-Bindung gestützt werden konnten. So schloßen Campell, Fowles und Nixon¹⁵⁾ aus vergeblichen Versuchen zur Isolierung eines Methyljodid-Additionsproduktes, aus UV-Messungen und Dipolmomenten auf eine Beteiligung von $(p \rightarrow d)\pi$ -Mehrfachbindungsanteilen an der kovalenten Zinn-Phosphor-Bindung. Weitere Aussagen über die Art dieser Bindung waren wohl erst durch das Studium der chemischen Reaktionen, der Stabilitätsverhältnisse und vor allem der Infrarot-Spektren weiterer derartiger Modells-substanzen zu erwarten.

2.2 Ausgangsmaterialien

Zur Darstellung von kovalenten IVb-Phosphor-Verbindungen wurden als Ausgangsmaterialien vor allem verschiedene Organometallhalogenide und einige Organophosphor-Verbindungen benötigt.

Hiervon standen uns Triphenylzinnchlorid durch eine Spende der Farbwerke Hoechst (Werk Gendorf) sowie Germaniumtetraphenyl, Bleitetraphenyl, Triphenylbleichlorid und Triphenylphosphin, die im Handel erhältlich sind, zur Verfügung. Die übrigen Verbindungen mußten im Rahmen der vorliegenden Arbeit dargestellt werden.

Triphenylgermaniumbromid

Kocht man stöchiometrische Mengen von Tetraphenylgerman und Brom in Tetrachlorkohlenstoff an Rückfluß, so entsteht Triphenylgermaniumbromid ¹⁶⁾. Es bildet farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 137-138°C (Lit. 138, 7°C) und läßt sich aus Methylcyclohexan umkristallisieren. (Versuch 1)



Triphenylbleichlorid

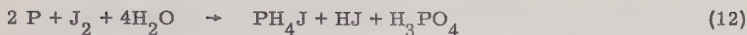
Stand kein käufliches Triphenylbleichlorid zur Verfügung, so wurde es aus Bleitetraphenyl und Chlorwasserstoffgas in Chloroform dargestellt. (Versuch 2) Nach Umkristallisation aus Äthanol scheidet sich die Verbindung in weißen Nadeln ab.



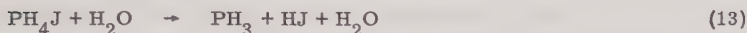
Der Schmelzpunkt liegt bei 204°C und stimmt mit dem in der Literatur angegebenen überein ¹⁷⁾.

Phosphin

Phosphin wurde aus Phosphoniumjodid dargestellt, welches leicht aus gelbem Phosphor, Jod und Wasser in prächtigen Kristallen zu erhalten ist ¹⁸⁾ (Versuch 3).



Aus Phosphoniumjodid wurde durch Zutropfen von wasserhaltigem Äther Phosphin dargestellt.

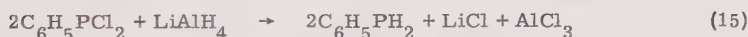
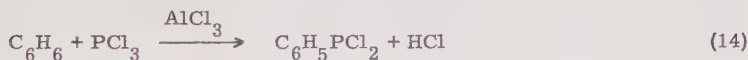


Phenylphosphin

Phenylphosphin läßt sich leicht durch Reduktion von Phenyldichlorphosphin mit Lithiumaluminiumhydrid in ätherischer Lösung gewinnen ¹⁹⁾.
(Versuch 4)

Phenyldichlorphosphin ist durch Reaktion nach Friedel - Crafts aus Phosphortrichlorid und Benzol mit Aluminiumchlorid als Katalysator darstellbar ²⁰⁾ (Versuch 5).

Seine Reinigung geschieht mittels Vakuumdestillation, bei der das Phenyldichlorphosphin als wasserklare, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Kochpunkt 90-95°C/4 mm destilliert.

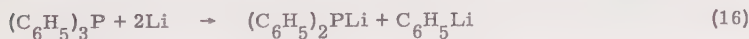


Nach Reduktion und Destillation im Vakuum fällt Phenylphosphin als farblose Flüssigkeit von penetrantem Geruch an. Der Kochpunkt der Verbindung liegt bei 43-45°C/14-15 mm.

Diphenylphosphin

Diphenylphosphin ist durch Hydrolyse von Lithium-diphenylphosphid erhältlich ²¹⁾ (Versuch 6).

Bei der Spaltung von Triphenylphosphin mit Lithium in Tetrahydrofuran unter Stickstoff erhält man nach längerem Rückflußkochen eine rote Lösung, die Lithiumdiphenylphosphid neben Lithiumphenyl enthält:



Durch Hydrolyse dieser roten Lösung unter Stickstoff mittels sauerstofffreiem Wasser erhält man in guten Ausbeuten Diphenylphosphin.



Diphenylphosphin ist eine wasserklare, ölige Flüssigkeit von typischem Phosphingeruch. Sie siedet bei $98-112^\circ\text{C}/2\text{ mm}$.

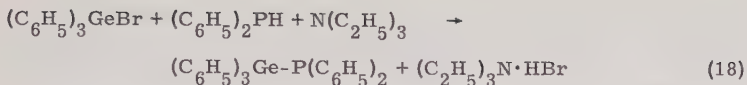
2.3 Darstellung von Organoelementphosphinen

Als elegantestes Verfahren zur Synthese von Triphenylzinn-diphenylphosphin hatte sich die Umsetzung von Triphenylzinnchlorid mit Diphenylphosphin erwiesen ¹²⁾. Der in dieser Reaktion freiwerdende Chlorwasserstoff konnte mit Triäthylamin als Triäthylammoniumhydrochlorid abgefangen und somit leicht aus der Reaktionsmischung entfernt werden. Außerdem vermeidet man durch die Verwendung des freien Diphenylphosphins an Stelle des Lithiumsalzes die bei derartigen Reaktionen häufig mit der gewünschten Umsetzung konkurrierenden Ummetallierungen, was bekanntermaßen immer zu Ausbeuteverlusten führt.

Es war nun interessant zu untersuchen, ob auf die gleiche Weise auch analoge Germanium- und Blei-Verbindungen zugänglich sind. Außerdem sollte diese Reaktion auf ihre Eignung zur Synthese von Germanium-, Zinn- und Blei-Verbindungen des Typs $\text{Me}_2\text{PC}_6\text{H}_5$ und Me_3P geprüft werden. Derartige Verbindungen sollten durch Umsetzung von Organo-metallhalogeniden mit Phenylphosphin und Phosphin zugänglich sein.

2.3.1 Organoelementphosphine vom Typ MePC_2

Triphenylgermaniumbromid reagiert in benzolischer Lösung auch beim Rückflußkochen nicht mit Diphenylphosphin. Erst beim Zutropfen einer äquivalenten Menge Triäthylamin in Stickstoffatmosphäre gelingt es, nach mehrstündigem Rückflußkochen Bromwasserstoff abzuspalten (Versuch 7).

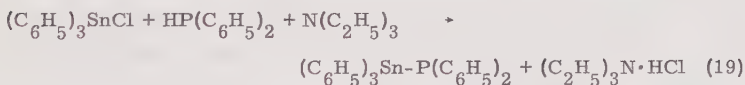


Aus der vom Triäthylammoniumbromid-Niederschlag abfiltrierten Lösung wurde nach Abziehen des Lösungsmittels Triphenylgermanium-diphenylphosphin erhalten.

Diese Verbindung wurde kürzlich auch von E.H. Brooks, F. Glockling und K.A. Hooton auf anderem Wege erhalten ^{7, 8)}. Nach Umkristallisation aus einem Benzol/Pentan-Gemisch zeigt die Verbindung einen Schmelzpunkt von 159-161°C. Die Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ergab das monomere Formelgewicht.

Triphenylzinn-diphenylphosphin ist bereits von H. Köpf ²¹⁾ durch Umsetzung von Lithium-triphenylstannan mit Diphenylchlorphosphin erhalten worden.

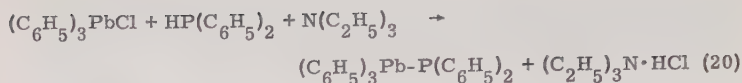
In weit besseren Ausbeuten und vor allem auch bedeutend reiner kann man es durch Umsetzung von Diphenylphosphin mit Triphenylzinnchlorid unter Chlorwasserstoff-Abspaltung darstellen.



Nach dem Abfiltrieren vom ausgefallenen Triäthylammoniumhydrochlorid über eine Umkehrfritte und Abziehen des Lösungsmittels aus der benzolischen Lösung erhält man Triphenylzinn-diphenylphosphin in 91 % Ausbeute (Versuch 8).

Durch Umkristallisation aus Pentan läßt sich die Substanz reinigen. Die Kristalle zeigen einen Schmelzpunkt von 125-127°C und sind in Benzol, Tetrahydrofuran und Äther sehr gut löslich. Die Verbindung ist monomer.

Analog den Synthesen der Germanium- und Zinnderivate gelingt auf dem gleichen Weg die Synthese von Triphenylblei-diphenylphosphin (Versuch 9).



Bringt man in der benzolischen Lösung unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit stöchiometrische Mengen von Triphenylbleichlorid, Diphenylphosphin und Triäthylamin zur Reaktion, so bildet sich eine gelbe Lösung und ein leicht gelb gefärbter Rückstand.

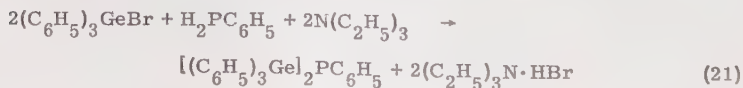
Nach Einengen des Filtrates verbleibt ein gelbes Öl, das nach Anreiben mit Pentan kristallisiert. Bei vorsichtiger Behandlung läßt sich das extrem empfindliche Kristallpulver aus Benzol/Pentan umfällen. Das so erhaltene Produkt erwies sich als das gesuchte Triphenylblei-diphenylphosphin.

Oberhalb 100°C zerfällt die Verbindung ohne vorher zu schmelzen unter Schwarzfärbung. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol zeigen das Molekulargewicht des Monomeren.

2.3.2 Organoelementphosphine vom Typ Me_2PC

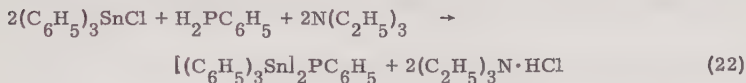
Nachdem es gelang, den aciden Wasserstoff des Diphenylphosphins bei Umsetzung mit Organometallhalogeniden durch Triphenylgermanium-, Triphenylzinn- und Triphenylbleireste zu substituieren, lag es nahe, auch Phenylphosphin in die Reaktion einzusetzen, um somit di-organo-metallsubstituierte Phenylphosphine zugänglich zu machen.

Setzt man unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff Triphenylgermaniumbromid in Gegenwart von Triäthylamin als Bromwasserstoff-Acceptor in benzolischer Lösung mit Phenylphosphin um, so erhält man nach der bereits beschriebenen Aufarbeitung eine Verbindung, die sich auf Grund ihrer analytischen Daten als Bis-triphenylgermanium-phenylphosphin erweist (Versuch 10).



Die Verbindung beginnt bei 105°C zu einer wachsartigen Masse zu schmelzen, die bei 110°C in eine klare Flüssigkeit übergeht. In Benzol löst sich Bis-triphenylgermanium-phenylphosphin monomer. Die gleiche Reaktion verläuft mit Triphenylzinnchlorid als Reaktionspartner wesentlich schneller.

Die hierbei nach einmaligem Umkristallisieren aus einem Benzol/Pentan-Gemisch erhaltenen Kristalle waren reines Bis-triphenylzinn-phenylphosphin (Versuch 11).

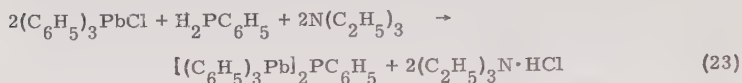


Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt mit 106-110°C in der Nähe des Schmelzpunktes der entsprechenden Germaniumverbindung, was auf Grund des ähnlichen Molekülbaus auch verständlich ist.

Bis-triphenylzinn-phenylphosphin ist in der Reihe der Organometallphosphine vom Typ Me_2PC die gegenüber Sauerstoff stabilste Verbindung. Sie muß zwar in Lösung unbedingt unter Stickstoff gehandhabt werden, es ist aber möglich, die kristallisierte Substanz kurze Zeit an der Luft zu halten, ohne daß Oxydation eintritt.

Diese Methode zur Synthese von Bis-triphenylzinn-phenylphosphin ist der bereits beschriebenen aus Lithium-triphenylstannan und Phenyl-dichlorphosphin ¹³⁾ deutlich überlegen, was die Ausbeute von 90 % gegenüber bisher 41 % beweist. Die niedrige Ausbeute des bisher bekannten Verfahrens wurde durch eine mit der Bildungsgleichung des Bis-triphenylzinn-phenylphosphins konkurrierende Nebenreaktion verursacht, in der über Ummetallierungen beträchtliche Mengen Hexaphenyldistannan gebildet werden. Da dieses Hexaphenyldistannan nur mühsam durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol unter Stickstoff vom gewünschten Organozinnphosphin getrennt werden kann, ist auch die Isolierung der Verbindung aus diesen Reaktionsansätzen aufwendiger und mit mehr Ausbeuteverlusten verbunden als die aus der Reaktion von Triphenylzinnchlorid mit Phenylphosphin.

Zur Darstellung von Bis-triphenylblei-phenylphosphin wird das in Benzol sehr schwer lösliche Triphenylbleichlorid zunächst in einer Lösung von Phenylphosphin in Benzol suspendiert. Beim Eintropfen von Triäthylamin löst es sich jedoch zusehends auf. Gleichzeitig scheidet sich ein feinkristalliner, weißer Niederschlag von Triäthylammoniumhydrochlorid ab (Versuch 12).



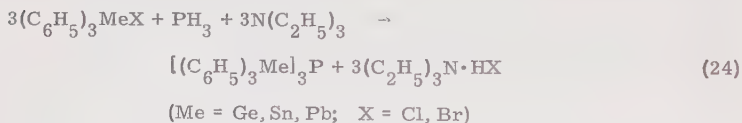
Die benzolische Lösung ist kanariengelb gefärbt.

Das aus ihr isolierte Produkt besitzt ebenfalls eine gelbe Farbe. Nach einmaligem Umkristallisieren stimmen die Analysenwerte mit den für Bis-triphenylblei-phenylphosphin berechneten Werten überein.

Der Schmelzpunkt des gelben Kristallpulvers ist nicht bestimmbar. Ab 110°C tritt Zersetzung unter Schwarzfärbung ein.

2.3.3 Organometallphosphine vom Typ Me_3P

Auch die Verbindungen dieser Reihe sind im wesentlichen nach den beschriebenen Methoden darstellbar.



In eine Lösung bzw. Suspension von Organometallhalogenid und Triäthylamin in absolutem Benzol wird unter Stickstoffatmosphäre Phosphin eingeleitet.

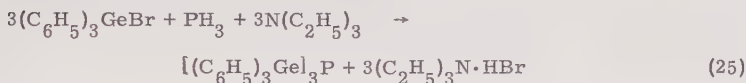
Das Phosphin läßt sich hierbei als gleichmäßiger Strom aus Phosphoniumjodid gewinnen, zu dem man wasserhaltigen Äther tropft.

Spuren von mitgerissenem Jodwasserstoff werden in einer vorge-schalteten Waschflasche mit einer benzolischen Lösung von Triäthyl-amin entfernt.

Phosphin muß stets im Überschuß eingesetzt werden, da eine genaue stöchiometrische Dosierung schlecht möglich ist. Auch ein doppelter Überschuß an Triäthylamin erweist sich als vorteilhaft.

Leichtes Erwärmen begünstigt die Geschwindigkeit der Umsetzungen beim Germanium- und Zinnderivat, während wegen der thermischen Instabilität der Bleiverbindung hier bei Zimmertemperatur gearbeitet werden muß.

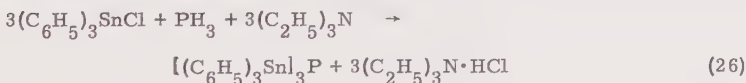
Setzt man Triphenylgermaniumbromid und Phosphin in Gegenwart von Triäthylamin in Benzol direkt um, so erhält man in 22 % Ausbeute Tris-triphenylgermanium-phosphin (Versuch 13).



Hierbei muß streng unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit ge-arbeitet werden, da sich sonst primär gebildetes Germaniumphosphin augenblicklich unter Bildung von Hexaphenyldigermoxan zersetzt.

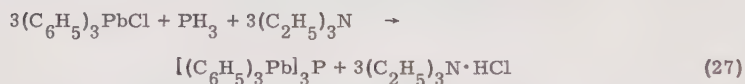
Tris-triphenylgermanium-phosphin ist eine farblose Verbindung, die unscharf bei 128° C schmilzt, was bei der Schmelzpunktsbestimmung im Schmelzpunktsröhrchen wohl wieder auf die Bildung von Hexaphenyl-digermoxan zurückzuführen ist.

Das aus Triphenylzinnchlorid und Phosphin erhältliche Tris-triphenyl-zinn-phosphin (Versuch 14) ist die stabilste Verbindung dieser Reihe. Ihre Empfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff ist noch geringer als die von Bis-triphenylzinn-phenylphosphin.



Nach der üblichen Aufarbeitung ist die Verbindung nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol/Pentan oder Methylcyclohexan rein. Ihr Schmelzpunkt stimmt mit 198°C gut mit der auf anderem Weg erhaltenen Verbindung überein¹³⁾. Auch hier zeigt sich die Überlegenheit dieser neuen Methode zur Synthese von Organometallphosphinen gegenüber dem bisher bekannten Verfahren, Lithium-triphenylstannan mit Phosphortrichlorid umzusetzen. Neben viel Hexaphenyldistannan konnte bisher Tris-triphenylzinn-phosphin in nur 18,5 % Ausbeute gewonnen werden. Die Umsetzung von Triphenylzinnchlorid mit dem freien Phosphin erlaubt dagegen die Isolierung von 84 % des nach der Theorie geforderten Umsetzungsproduktes.

Als drittes Organoelementphosphin der Reihe wurde Tris-triphenylbleiphosphin durch Umsetzung von Triphenylbleichlorid und Phosphin unter Stickstoff in Benzol bei Gegenwart von Triäthylamin synthetisiert (Versuch 15).



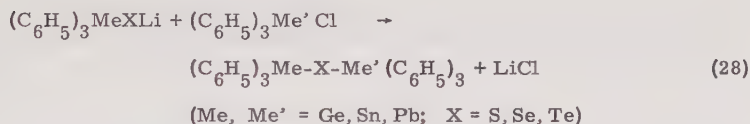
Die an sich luftbeständige Verbindung zersetzt sich oberhalb 128°C unter Schwarzfärbung. Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung zeigt, daß die Substanz in Benzol monomer vorliegt. Nach längerem Stehen, vor allem an Licht, zersetzt sich die Substanz auch bei Zimmertemperatur.

2.3.4 Unsymmetrisch substituierte Organometallphosphine

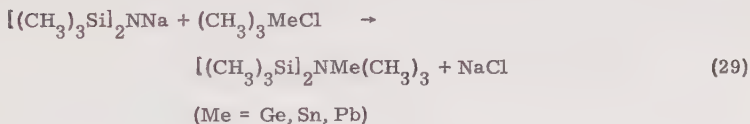
Durch Umsetzung von Triphenylgermaniumbromid, Triphenylzinnchlorid und Triphenylbleichlorid mit Diphenylphosphin, Phenylphosphin und Phosphin war es bisher gelungen, alle neun möglichen Verbindungen der Strukturen $\text{MeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{Me}_2\text{PC}_6\text{H}_5$ und Me_3P mit $\text{Me} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ zu synthetisieren. Das Studium ihrer Infrarotspektren sowie ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften

sollte uns einen Einblick in die Bindungsverhältnisse in diesen Molekülen vermitteln. Um jedoch Unterschiede in der elektronischen Struktur der drei verschiedenen Metall-Phosphor-Bindungen, die nicht nur auf die Massenzunahme der Metalle von Germanium über Zinn und Blei zurückzuführen waren, näher zu untersuchen, schien es wünschenswert, auch einige unsymmetrisch substituierte Organometallphosphine vom Typ $\text{MeMe}'\text{PC}_6\text{H}_5$, $\text{MeMe}'_2\text{P}$ und $\text{MeMe}'\text{Me}''\text{P}$ darzustellen und zu untersuchen.

H. Schumann, K.F. Thom und M. Schmidt²²⁻²⁵⁾ erhielten kürzlich analoge unsymmetrische Derivate von Schwefel, Selen und Tellur durch Umsetzung von Lithium-triphenylmetallchalkogeniden mit Triphenylmetallhalogeniden:



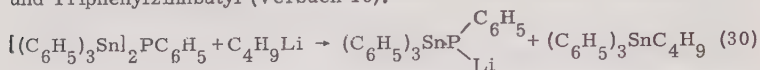
O. Scherer und M. Schmidt²⁶⁾ konnten durch Umsetzung von Natriumbis-trimethyl-silylamid mit Organometallhalogeniden Stickstoffverbindungen der Struktur Si_2NMe darstellen:



Zur Synthese ähnlich gebauter Phosphorverbindungen war es deshalb notwendig, Lithium-phosphide vom Typ LiPMe_2 und LiPMeR als Ausgangsmaterialien darzustellen.

2.3.4.1 Lithium-triphenylzinn-phenylphosphid

Lithiumbutyl spaltet in benzolischer Lösung bei äquivalenter Zugabe eine kovalente Zinn-Phosphor-Bindung im Bis-triphenylzinn-phenylphosphin unter Bildung von Lithium-triphenylzinn-phenylphosphid und Triphenylzinnbutyl (Versuch 16).



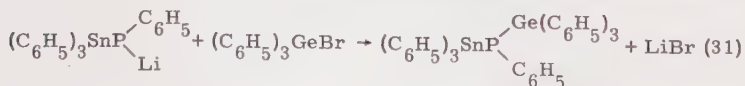
Die Lithiumverbindung ist in Substanz schlecht isolierbar. Zieht man aus der erhaltenen gelben Lösung das Lösungsmittel ab, so verbleibt ein hellgelbes Pulver. Durch mehrmaliges Waschen mit kaltem Pentan läßt sich daraus Triphenylzinnbutyl extrahieren. Dieses wurde ebenfalls zum Vergleich aus Lithiumbutyl und Triphenylzinnchlorid synthetisiert (Versuch 17). Die physikalischen Konstanten beider Verbindungen stimmten überein.

Die Spaltungen der entsprechenden Germanium- und Bleiverbindungen führten zu keinem Erfolg. Die Reaktion von Bis-triphenylgermanium-phenylphosphin mit Lithiumbutyl verlief unübersichtlich, die Ablösung nur eines Triphenylgermaniumrestes ist nicht möglich.

Bis-triphenylblei-phenylphosphin zersetzt sich bei Zugabe von Lithiumbutyl augenblicklich unter Schwarzfärbung.

2.3.4.2 Triphenylgermanium-triphenylzinn-phenylphosphin

Tropft man zu einer farblosen Lösung von Triphenylgermaniumbromid in absolutem Benzol die stöchiometrische Menge einer benzolischen Lösung von Lithium-triphenylzinn-phenylphosphid und rührt vier Stunden, so hellt sich die Farbe der Lösung merklich auf (Versuch 18). Vom ausfallenden, leicht gelb gefärbten Niederschlag wird über eine Umkehrfritte abfiltriert. Der Niederschlag besteht aus Lithiumbromid.



Beim Abziehen des Lösungsmittels aus der benzolischen Lösung verbleibt ein gelblicher, kristalliner Rückstand. Durch mehrmalige Extraktion mit kaltem Pentan läßt sich aus ihm Triphenylzinnbutyl erhalten, das in Pentan gut löslich ist.

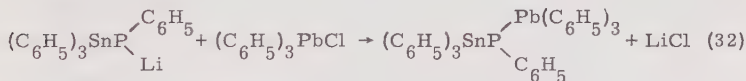
Kristallisiert man nunmehr den verbliebenen Rückstand aus wenig Benzol/Pentan um, so genügen die Analysendaten der erhaltenen Substanz den berechneten Werten für Triphenylgermanium-triphenylzinn-phenylphosphin.

Die Verbindung schmilzt unzersetzt bei 115-118°C. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol ergaben ein mittleres Molekulargewicht von 705, was der monomeren Verbindung entspricht.

2.3.4.3 Triphenylzinn-triphenylblei-phenylphosphin

Die Darstellung dieser Verbindung verläuft analog der von Triphenylgermanium-triphenylzinn-phenylphosphin.

Nur ist Triphenylbleichlorid in Benzol wesentlich schlechter löslich als Triphenylgermaniumbromid. Man kann jedoch gut in benzolischer Suspension arbeiten (Versuch 19).



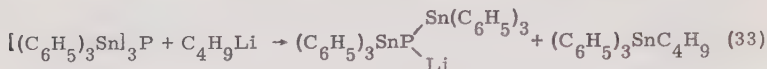
Beim Zutropfen des Lithiumsalzes löst sich das Triphenylbleichlorid nach und nach auf.

Das gebildete Triphenylzinn-triphenylblei-phenylphosphin zersetzt sich schon ohne vorher zu schmelzen ab 110°C unter Schwarzfärbung. Molekulargewicht, C, H- und Metallbestimmungen sprechen klar für die geforderte Verbindung.

2.3.4.4 Lithium-bis-triphenylzinn-phosphid

Auch vom Tris-triphenylzinn-phosphin läßt sich selektiv ein Tri-phenylzinnrest mit Lithiumbutyl abspalten. Beim Zutropfen stöchiometrischer Mengen Lithiumbutyl in Petroläther zu einer klaren, farblosen Lösung von Tris-triphenylzinn-phosphin in absolutem Benzol färbt sich die Reaktionsmischung leicht gelb.

Kocht man das Reaktionsgemisch über Nacht am Rückfluß, so verstärkt sich diese gelbe Farbe. Die Lösung bleibt klar (Versuch 20).



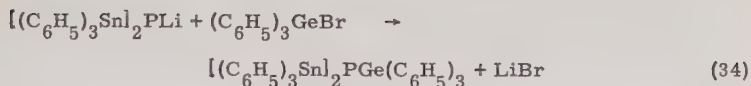
Zu den nachfolgenden Reaktionen wurde diese Lösung eingesetzt, da das bei der Umsetzung ebenfalls entstandene Triphenylzinnbutyl nicht stört.

Eine nähere Untersuchung des Lithiumsalzes selbst wurde nicht durchgeführt, da die Verbindung sehr empfindlich gegenüber Hydrolyse und Luftsauerstoff ist.

Spaltungsversuche der Verbindungen Tris-triphenylgermanium- und Tris-triphenylblei-phosphin waren hier ebenso wie bei den Bis-Verbindungen erfolglos. Auch hier färbt sich die Lösung der Bleiverbindung bei Zugabe von Lithiumbutyl augenblicklich dunkel, während beim Germaniumderivat nicht klar überschaubare Reaktionen ablaufen.

2.3.4.5 Bis-triphenylzinn-triphenylgermanium-phosphin

Tropft man langsam unter magnetischem Rühren zu einer Lösung von Triphenylgermaniumbromid in Benzol eine stöchiometrische Menge von Lithium-bis-triphenylzinn-phosphid in Form der in Versuch 20 dargestellten Lösung, so kann man bereits bei Beginn des Eintropfens eine leichte Trübung der Lösung feststellen. Diese Trübung verstärkt sich beim Rückflußkochen und schließlich fällt ein Niederschlag aus, der sich nach dem Filtrieren als Lithiumbromid identifizieren läßt (Versuch 21).



Befreit man das klare, leicht gelb gefärbte Filtrat vom Lösungsmittel und entfernt mittels Pentanextraktion das von der Darstellung des Lithiumsalzes herrührende Triphenylzinnbutyl, bleibt ein schwach gelb gefärbtes Produkt zurück. Ohne Umkristallisation schmilzt es bei 160°C zu einer wachsartigen Masse. Hierbei tritt vermutlich Symmetrisierung zu Tris-triphenylgermanium-phosphin und Tris-triphenylzinn-phosphin ein, von welchen letzteres bei 198°C schmilzt.



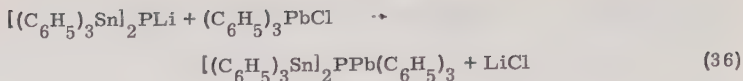
2.3.4.6 Bis-triphenylzinn-triphenylblei-phosphin

Die Darstellung dieser Verbindung geschieht analog dem unter 2.3.4.5 angegebenen Verfahren. Wegen der schlechten Löslichkeit des Triphenylbleichlorids muß die Lithiumsalzlösung zu einer Suspension zugetropft werden (Versuch 22).

Nach der Zugabe des Lithiumsalzes färbt sich die Reaktionsmischung erst ockerfarben und dann gelbbraun. Nach zweistündigem Rühren löst sich nahezu alles suspendierte Triphenylbleichlorid auf. Ein geringer, leicht gelb gefärbter Niederschlag bleibt zurück, der sich bei der Analyse als Lithiumchlorid erweist.

Die übliche Aufarbeitung des Filtrates unter Stickstoff ergab eine pulvrig-kristalline Substanz von gelber Farbe. Sie zersetzt sich ab 167°C unter Schwarzfärbung. Zweimaliges Umkristallisieren erhöhte den Zersetzungspunkt auf 171°C.

Aufgrund der angefertigten Analysen und des bei 1090 liegenden Molekulargewichtes ist die Bildung von Bis-triphenylzinn-triphenylblei-phosphin nach folgender Gleichung zu erklären:

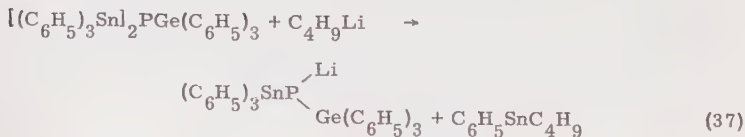


2.3.5 Versuche zur Darstellung von Triphenylgermanium-triphenylzinn-triphenylblei-phosphin

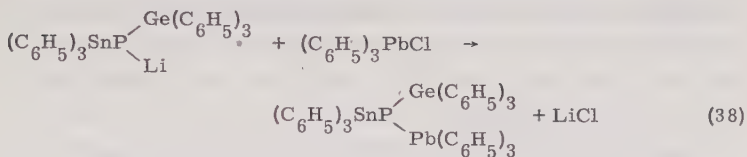
Nachdem die Darstellung unsymmetrischer Phosphine vom Typ MeMe' PR und Me₂Me' P erfolgreich durchgeführt werden konnte, lag es nahe, eine Verbindung zu synthetisieren, bei der am Phosphor drei verschiedene Elemente der vierten Hauptgruppe kovalent gebunden sind.

Versuche, eine derartige Verbindung auf ähnlichem Wege darzustellen, waren bisher nicht eindeutig verlaufen²⁷⁾. Wir wollten deshalb diese Versuche nacharbeiten, um zu untersuchen, ob es möglich ist, auf den in dieser Arbeit beschriebenen Wegen zu dieser interessanten Verbindung zu gelangen.

Das Molekül Bis-triphenylzinn-triphenylgermanium-phosphin sollte die geeignete Ausgangsverbindung darstellen. Durch Umsetzung dieser Verbindung mit stöchiometrischen Mengen von Lithiumbutyl kann entweder eine Zinn-Phosphor- oder eine Germanium-Phosphor-Bindung gespalten werden. Auf Grund der Radienverhältnisse Ge/P sollte eine Germanium-Phosphor-Bindung stabiler sein als die entsprechende Zinn-Phosphor-Bindung, da die nahezu gleichgroßen kovalenten Radien von Germanium und Phosphor wesentlich günstigere Überlappungsmöglichkeiten für (p → d)π-Wechselwirkungen ermöglichen. Somit wäre eine Reaktion nach folgender Gleichung zu erwarten:



Das hierbei neben Triphenylzinnbutyl gebildete Lithium-triphenyl-germanium-triphenylzinn-phosphid sollte nun mit Triphenylbleichlorid unter Lithiumchloridabspaltung Triphenylgermanium-triphenylzinn-triphenylblei-phosphin liefern:



Die Umsetzung wurde in Versuch 23 durchgeführt. Die hierbei erhaltene Verbindung schmolz unscharf ab 147°C und zersetzte sich bei 152°C.

Kohlenstoff- und Wasserstoff-Analysen sowie das Molekulargewicht stimmten mit den von der Theorie geforderten Werten überein.

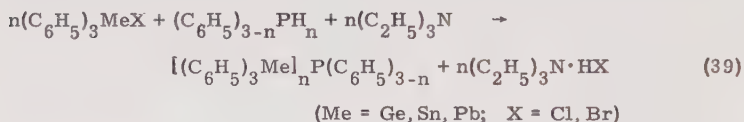
Die Röntgenfluoreszenzanalyse der Metalle ergab aber größere Abweichungen.

Die Synthese von Triphenylgermanium-triphenylzinn-triphenylblei-phosphin ist somit auf dem geschilderten Wege nicht möglich. Vermutlich spaltet schon Lithiumbutyl nicht selektiv eine Zinn-Phosphor-Bindung in Bis-triphenylzinn-triphenylgermanium-phosphin. Obwohl es uns nicht gelang, Triphenylgermaniumbutyl neben Triphenylzinnbutyl als Spaltprodukt nachzuweisen, wurden offensichtlich trotzdem gleichzeitig mit der Spaltung der Zinn-Phosphor-Bindung auch Triphenylgermaniumreste vom ursprünglich vorliegenden Molekül abgespalten, was dann nach der Zugabe von Triphenylbleichlorid zur Bildung von Bis-triphenylzinn-triphenylblei-phosphin führen würde. Weiterhin besteht die Möglichkeit, daß das wohl primär gebildete Triphenylgermanium-triphenylzinn-triphenylblei-phosphin unter den angegebenen Reaktionsbedingungen Symmetrisierungsreaktionen eingeht, was zur Ausbildung von neun möglichen Molekülen der Strukturen Ge_3P , Sn_3P , Pb_3P , Ge_2PSn , Ge_2PPb , Sn_2PPb , Pb_2PGe und Pb_2PSn neben dem ursprünglich vorliegenden Molekül führt.

Eine genaue Klärung dieser Reaktion ist jedoch mit den uns zur Verfügung stehenden Mitteln nicht möglich, da die Auftrennung derartiger Reaktionsprodukte mit selektiven Lösungsmitteln nicht gelingt und auch Infrarot- und Kernresonanzuntersuchungen nicht weiterhelfen können. Für gaschromatographische Auftrennungen sind diese Verbindungen thermisch zu instabil.

2.3.6 Zusammenfassung

Durch Umsetzung von Triphenylgermaniumbromid, Triphenylzinnchlorid und Triphenylbleichlorid mit Diphenylphosphin, Phenylphosphin und Phosphin gelang in benzolischer Lösung die Synthese der in Tabelle I aufgeführten Organometallphosphine nach folgender allgemeinen Gleichung:



Verbindung	Schmelzpunkt °C
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	159
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	126
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	100 Zers.
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}]_2\text{PC}_6\text{H}_5$	110
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}]_2\text{PC}_6\text{H}_5$	110
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Pb}]_2\text{PC}_6\text{H}_5$	100 Zers.
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}]_3\text{P}$	128
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}]_3\text{P}$	198
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Pb}]_3\text{P}$	120 Zers.

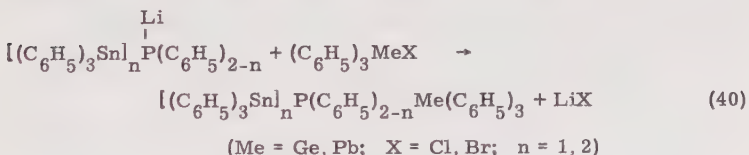
Tab. I: Dargestellte Organometallphosphine vom Typ MePR_2 ,
 Me_2PR und Me_3P

Alle neun Verbindungen konnten in Substanz isoliert und charakterisiert werden.

Lithiumbutyl spaltet Bis-triphenylzinn-phenylphosphin in benzolischer Lösung unter Bildung von Triphenylzinnbutyl und gelbem Lithium-triphenylzinn-phenylphosphid, welches wegen seiner extremen Empfindlichkeit gegenüber Hydrolyse und Luftsauerstoff nicht in Substanz isoliert werden kann. Es reagiert mit Triphenylgermaniumbromid und Triphenylbleichlorid unter Bildung von Triphenylgermanium-triphenylzinn-phenylphosphin bzw. Triphenylzinn-triphenylblei-phenylphosphin. Das noch zur gleichen Reihe gehörende Triphenylgermanium-triphenylblei-phenylphosphin konnte nicht synthetisiert werden, da sowohl Lithium-triphenylgermanium-phenylphosphid als auch das analoge Bleiderivat bisher nicht zugänglich sind.

Bei der Spaltung von Tris-triphenylzinn-phosphin mit einem Äquivalent Lithiumbutyl erhält man Lithium-bis-triphenylzinn-phosphin, welches bei der Umsetzung mit Triphenylgermaniumbromid bzw. Triphenylbleichlorid die erstmalige Darstellung von Bis-triphenylzinn-triphenylgermanium-phosphin bzw. Bis-triphenylzinn-triphenylblei-phosphin gestattet.

Die Synthesen dieser unsymmetrisch substituierten Organometallphosphine verlaufen nach folgender allgemeinen Gleichung:



Leider gelang es bisher nicht, auf diesen Wegen ein Triphenylgermanium-triphenylzinn-triphenylblei-phosphin zu erhalten. Das wahrscheinlich im Verlauf der Bindungsreaktionen gebildete Produkt kann nicht von den durch Disproportionierungen und andere unkontrollierten Reaktionen mitgebildeten Nebenprodukten getrennt werden.

Alle diese Verbindungen stellen farblose bis gelbe kristalline Substanzen dar, die sich in Benzol und Tetrahydrofuran gut lösen. Aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen wie Pentan und Methylcyclohexan können sie gut umkristallisiert werden.

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol ergaben für alle Verbindungen ein monomeres Molekulargewicht. Während die Germanium- und Zinn-derivate alle unzersetzt zwischen 100 und 200°C schmelzen, zersetzen sich die Bleiverbindungen ausnahmslos schon ab 100°C unter Schwarzfärbung und Abscheidung von metallischem Blei.

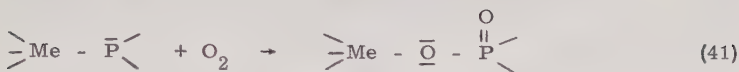
2.4 Chemische Reaktionen

2.4.1 Oxydation

Kovalente Germanium-, Zinn- und Blei-Phosphor-Verbindungen sind empfindlich gegenüber Sauerstoff. Von sauerstofffreiem Wasser werden sie vermutlich wegen der Unbenetzbarkeit erstaunlicherweise nicht angegriffen. Das Ausmaß dieser Empfindlichkeit ist wesentlich mitbestimmt von der Abschirmung durch die zur Blockierung unerwünschter Funktionen eingesetzten organischen Reste. Dabei sind Alkylverbindungen prinzipiell unbeständiger als Phenylverbindungen. Zinn-tetrakis-diphenylphosphin¹²⁾ einerseits und Tris-triphenylzinnphosphin andererseits reagieren mit Luftsauerstoff nur langsam. Nahezu alle anderen Organozinnphosphine können dagegen nur in sauerstofffreier Atmosphäre gehandhabt werden.

Das wurde bei anderen Arbeiten offensichtlich nicht immer genügend beachtet. In der IR-Frequenzangabe für Triäthyl- und Triphenylzinn-diphenylphosphin in der Publikation von Campell und Mitarbeiter¹⁵⁾ sind die bei 1130 cm^{-1} bzw. 1145 cm^{-1} gefundenen Banden zweifellos der P=O-Valenzschwingung zuzuordnen. Die Autoren hatten also bei der Vermessung der Infrarot-Spektren schon teilweise die Oxydationsprodukte der Organozinnphosphine in der Hand.

Diese Oxydation verläuft prinzipiell nach:



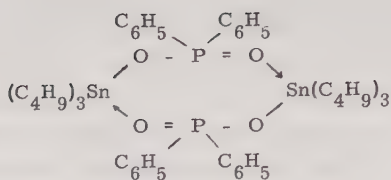
entweder schon an der Luft oder immer quantitativ mit Wasserstoffperoxyd in Äthanol.

Wir haben die in Tabelle II aufgeführten Organometallphosphine mit Wasserstoffperoxyd in äthanolischer Lösung oxydiert (Versuch 24) und gelangten hierbei in nahezu quantitativer Ausbeute zu den in der gleichen Tabelle angegebenen Oxydationsprodukten.

Organometallverbindung	Oxydationsprodukt	Schmelzpunkt °C
R_3GePR_2	$\text{R}_3\text{GeOP(O)R}_2$	>360
$(\text{R}_3\text{Ge})_2\text{PR}$	$(\text{R}_3\text{GeO})_2\text{P(O)R}$	286
R_3SnPR_2	$\text{R}_3\text{SnOP(O)R}_2$	>360
$(\text{R}_3\text{Sn})_2\text{PR}$	$(\text{R}_3\text{SnO})_2\text{P(O)R}$	290
$(\text{R}_3\text{Sn})_3\text{P}$	$(\text{R}_3\text{SnO})_3\text{PO}$	150 Zers.
R_3PbPR_2	$\text{R}_3\text{PbOP(O)R}_2$	300

Tab. II: Oxydationsprodukte einiger Organometallphosphine ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)

Diese Organometallphosphinate stellen in allen konventionellen Lösungsmitteln und auch in Wasser völlig unlösliche, weiße Pulver dar. Dies gilt allerdings nur für diese Phenylderivate. Alkylverbindungen lösen sich genügend in Benzol, so daß Molekulargewichtsbestimmungen möglich waren ¹⁵⁾. Hierbei zeigte sich für das Trimethylzinn-diphenylphosphinat eine tetramere, für das homologe Butylderivat eine dimere Struktur.



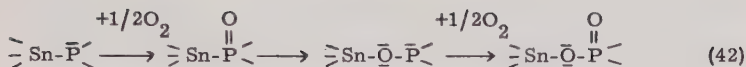
Eine genaue Aufklärung des Ablaufs dieser Oxydation konnte bisher nicht gegeben werden. Die Oxydation der IVb-Phosphor-Verbindungen führt in jedem Fall zur Ausbildung von >Me-O-P(=O)- -Struktureinheiten. Es gelang bisher nie, die Reaktion bei Organometallphosphinen auf der Stufe zu fixieren, bei der nur ein Sauerstoffatom pro IVb-Phosphor-Bindung aufgenommen wird. Gleichlaufende Untersuchungen anderer Autoren bestätigten diese Feststellung^{8, 15)}.

Der primäre Schritt bei dieser Oxydation scheint (wohl über nicht faßbare Peroxo-Verbindungen) eine formale Addition eines Sauerstoffatoms an das freie Elektronenpaar des Phosphors zu sein, unter Ausbildung von organometall-substituierten Phosphinoxyden. Das vordem freie Elektronenpaar ist nun nicht mehr in der Lage, über $(p \rightarrow d)\pi$ -Mehrfachbindungsanteile die Bindung zu Germanium, Zinn oder Blei zu verstärken.

Als Folge davon bricht die IVb-Phosphor-Bindung auf und in einer umgekehrten Arbusow-Umlagerung entsteht aus den Phosphinoxyden organometall-substituierte Phosphenate. Die starke Oxydationsempfindlichkeit derartiger Verbindungen ist für die Gruppierungen >Si-O-As< und >Si-O-Sb< hinreichend bekannt²⁸⁾.

Organometallphosphenate sollten deshalb bevorzugt vor den Organometallphosphinen von Sauerstoff zu Organometallphosphinaten oxydiert werden.

Eingehendere Untersuchungen über die Oxydation, die nach folgender speziell für Organozinnphosphine geltenden Gleichung allgemein für IVb-Vb-Verbindungen abzulaufen scheint:

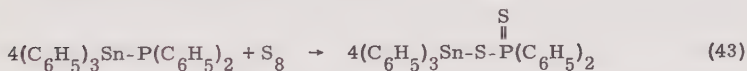


werden zur Zeit angestellt ²⁹⁾, so daß in diesem Rahmen nicht näher auf dieses Problem eingegangen werden soll.

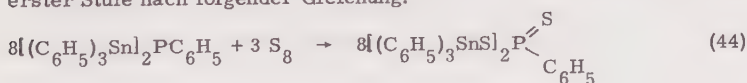
2.4.2 Addition von Schwefel

Nachdem Phénylelementphosphine unter Bildung der entsprechenden Phosphinate Sauerstoff addierten, lag es nahe, auch Schwefel als Homologes des Sauerstoffs in die Reaktion einzusetzen. Die Addition von Schwefel wurde nur an den Phénylzinnderivaten in benzolischer Lösung untersucht.

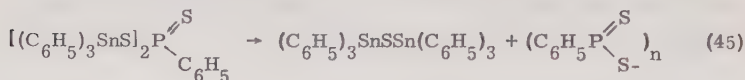
Triphénylzinn-diphenylphosphin addiert S₈ in gleicher Weise wie Sauerstoff ²⁹⁾. Nach folgender Gleichung erhält man Triphénylzinn-sulfido-diphenylphosphinsulfid:



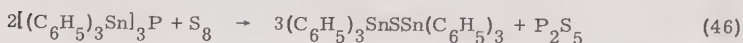
Bei der Umsetzung von Bis-triphenylzinn-phenylphosphin mit S₈ in Benzol nimmt die Reaktion einen anderen Verlauf. (Versuch 25) Als einzige Reaktionsprodukte sind lediglich Hexaphenyldizinnsulfid und eine polymere Schwefel-Phosphor-Verbindung nachgewiesen worden. Die polymere Verbindung enthält P=S Gruppierungen, die deutlich im IR-Spektrum nachzuweisen sind (Bande bei 632 cm⁻¹). Hexaphenyldizinnsulfid wurde auf Grund seines Schmelzpunktes, seines Spektrums und seiner C, H-Analysenwerte identifiziert. Das spricht für die Bildung von Bis-triphenylzinnsulfido-phenylphosphinsulfid in erster Stufe nach folgender Gleichung:



was unter den herrschenden Reaktionsbedingungen (siedendes Benzol) instabil ist und in Hexaphenyldizinnsulfid und polymeres Phenylphosphorsulfid zerfällt:



Auch die Reaktion von S_8 mit Tris-triphenylzinn-phosphin führt zur Spaltung der Verbindung unter Bildung von Hexaphenyldizinnsulfid und P_2S_5 (Versuch 26).

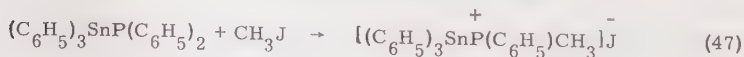


Die Isolierung eines Organozinn-phosphin-sulfides der Struktur $(R_3Sn)_n P \begin{array}{c} \text{S} \\ R_{3-n} \end{array}$ gelingt in keinem Fall.

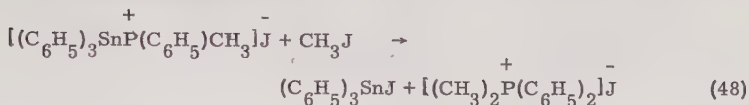
Sobald, was im Verlauf der beschriebenen Reaktionen in Analogie zur Oxydation durchaus zu erwarten ist, das freie Elektronenpaar am Phosphor in diesen Organozinnphosphinen durch die Addition eines Schwefelatoms blockiert ist, bricht die Zinn-Phosphor-Bindung auf, und es kommt zu den verschiedenen Folgereaktionen, beispielsweise zur Bildung von Triphenylzinnsulfido-diphenylphosphinsulfid oder zum Austritt von Hexaphenyldizinnsulfid aus dem ursprünglich vorliegenden Molekül.

2.4.3 Addition von Alkyljodid

Organozinnphosphine sollten unter Phosphoniumsalzbildung mit Alkyljodid reagieren. Am Beispiel von Triphenylzinn-diphenylphosphin wurde diese Reaktion bereits näher untersucht²¹⁾. Nach



reagieren diese beiden Partner zu kristallinem Triphenylzinn-methyl-diphenylphosphoniumjodid, das sich bereits oberhalb 40°C zersetzt. Hierbei wird bei Überschuß von Methyljodid die Zinn-Phosphor-Bindung gespalten unter Bildung von Triphenylzinnjodid und Dimethyl-diphenylphosphoniumjodid:



Tris-triphenylzinn-phosphin reagiert mit großen Mengen Methyljodid und Äthyljodid auch nicht beim Rückflußkochen. (Versuch 27) Die Aufarbeitung der Reaktionsmischung lieferte in beiden Fällen quantitativ die eingesetzten Ausgangsmaterialien.

Dieser Befund spricht für eine Beteiligung des freien Elektronenpaares am Phosphor im Tris-triphenylzinn-phosphin im Sinne einer (p → d)π-Bindungsverstärkung zu den drei Zinnatomen. Der Phosphor ist somit nicht mehr in der Lage, ähnlich wie in Phosphenen unter Quarternierung Phosphoniumsalze zu bilden. Während Triphenylzinn-diphenylphosphin mit nur einer Zinn-Phosphor-Bindung zwar mit Alkyljodid reagiert, allerdings unter Spaltung dieser einen Bindung, wird der elektrophile Angriff von Alkyljodid am Tris-triphenylzinn-phosphin überhaupt nicht mehr ermöglicht. Das freie Elektronenpaar des Phosphors ist als solches in dieser Verbindung nicht mehr vorhanden.

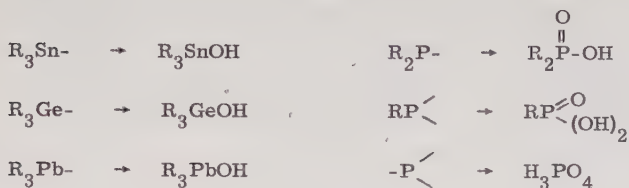
2.4.4 Alkalische Spaltung

Organometallphosphine werden unter Luftausschluß von sauerstoff-freiem Wasser nicht hydrolysiert. Alkoholische Kalilauge spaltet sie jedoch an der IV-Phosphor-Bindung ebenso, wie die entsprechenden Oxydationsprodukte an der IVb-O-P-Gruppierung unter Bildung charakteristischer Spaltprodukte. Aus der Art dieser hierbei entstehenden Spaltprodukte kann man sehr einfach die Struktur der zugrundeliegenden Verbindung ablesen.

Verbindung	Spaltprodukte		
	Me-Komp.	Fp. °C	P-Komp.
$(C_6H_5)_3GeP(C_6H_5)_2$ $(C_6H_5)_3SnP(C_6H_5)_2$ $(C_6H_5)_3PbP(C_6H_5)_2$	$(C_6H_5)_3GeOH$	131	$(C_6H_5)_2P(=O)OH$
	$(C_6H_5)_3SnOH$	133	$(C_6H_5)_2P(=O)OH$
	$(C_6H_5)_3PbOH$	310Z	$(C_6H_5)_2P(=O)OH$
$[(C_6H_5)_3Ge]_2PC_6H_5$ $[(C_6H_5)_3Sn]_2PC_6H_5$ $[(C_6H_5)_3Pb]_2PC_6H_5$	$(C_6H_5)_3GeOH$	132	$C_6H_5P(=O)(OH)_2$
	$(C_6H_5)_3SnOH$	134	$C_6H_5P(=O)(OH)_2$
	$(C_6H_5)_3PbOH$	305Z	$C_6H_5P(=O)(OH)_2$
$[(C_6H_5)_3Ge]_3P$ $[(C_6H_5)_3Sn]_3P$ $[(C_6H_5)_3Pb]_3P$	$(C_6H_5)_3GeOH$	132	K_3PO_4
	$(C_6H_5)_3SnOH$	133	K_3PO_4
	$(C_6H_5)_3PbOH$	308Z	K_3PO_4

Tab. III: Alkalische Spaltung von Organometallphosphinen

Dabei müssen je nach den Bausteinen der Organometallphosphine oder ihrer Oxydationsprodukte die folgenden Spaltprodukte erwartet werden:



Kocht man die in Tabelle III aufgeführten Organometallphosphine mit alkoholischer Kalilauge 1-2 Stunden am Rückfluß, so gelingt es, die in der Tabelle erwähnten Spaltprodukte zu isolieren (Versuch 28). Die Spaltprodukte wurden anhand ihrer Analysenwerte für Kohlenstoff und Wasserstoff, ihres Schmelzpunktes und ihrer Infrarotspektren identifiziert. Letztere zeigen völlige Übereinstimmung mit den Spektren der auf anderem Weg erhaltenen Verbindungen.

2.5. Infrarot-Spektren

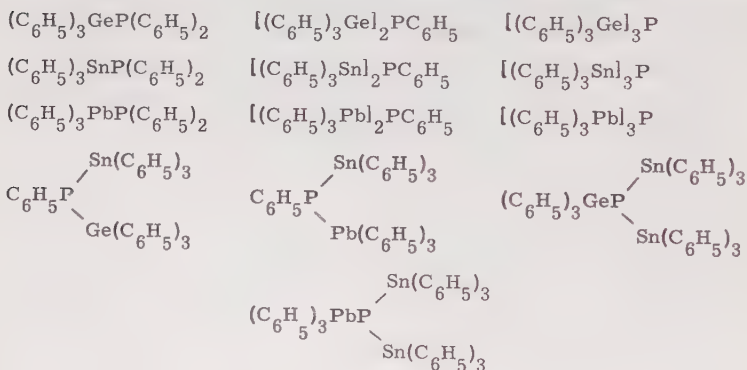
Von den dargestellten Organometallphosphinen wurden Infrarot-Spektren im Bereich zwischen 250 und 5000 cm^{-1} aufgenommen. Zur Aufnahme dienten die Spektrophotometer "Perkin-Elmer" Modell 221 und Modell 337 sowie ein Spektrophotometer "Beckman" Modell IR 11. Die Verbindungen wurden in Nujolsuspension, zwischen KBr- und CsBr-Fenstern sowie zwischen Polyäthylenfolie vermessen.

Die Intensitätsangaben bedeuten:

s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, Sch = Schulter.

Soweit die Zuordnungen der Banden bekannt waren, erfolgten sie nach Literaturangaben, Bisher unbekannte Banden wurden neu zugeordnet.

Vermessen und zugeordnet wurden die Spektren folgender Verbindungen:



2.5.1 Allgemeines

Von den metallorganischen Verbindungen der schweren IVb-Elemente wurden vor allem die Infrarot-Spektren und Raman-Spektren verschiedener Zinnorganyle bisher eingehend untersucht³⁰⁻³⁵. Neben der Zuordnung von Schwingungsspektren von Zinntetraorganyle, Organozinnhalogeniden, -oxyden und -hydriden wurden hierbei auch die Infrarot- und Raman-Frequenzen einiger Alkylzinnsulfide und -selenide mitgeteilt und zugeordnet^{36, 37}. Auch über Arylphosphine gibt es einige Arbeiten³⁸⁻⁴⁰.

Im Anschluß an unsere präparativen Arbeiten haben wir die Infrarot-Spektren der vorstehend aufgeführten Verbindungen im Bereich zwischen 250 und 5000 cm^{-1} untersucht.

Will man die Infrarot-Spektren derartig kompliziert gebauter Verbindungen zuordnen, so müssen zunächst die inneren Schwingungen der Phenylkerne abgetrennt werden. Whiffen ⁴¹⁾ fand, daß in den Schwingungsspektren der Monohalogenbenzole $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ und J) nur sechs Banden vom Substituenten X abhängig sind. Er bezeichnete sie als "X-sensitive Phenylschwingungen".

Brown, Mohammed und Sharp ⁴²⁾ ordneten diese Banden in verschiedenen Verbindungen mit $\text{X} = \text{Ge}, \text{Sn}$ und Pb zu und Kriegsmann ³⁰⁾ fand am Beispiel der Phenylzinnhalogenide, daß ein zusätzlicher Substituent am Atom X gar keinen oder einen nur sehr geringen Einfluß auf diese inneren Schwingungen der Phenylkerne ausübt. Diese Schwingungen, die von verschiedenen Autoren auch als Valenz- oder Deformationsschwingungen ($\text{C}_6\text{H}_5\text{--X}$ bezeichnet werden, sind wohl nur sehr schwer isolierten Schwingungsvorgängen zuzuordnen.

Die Whiffen'sche Beziehung trifft bei unserem derzeitigen Kenntnisstand noch am besten zu, da es sich zweifelsfrei um gekoppelte Schwingungen der C_6H_5 -Gruppe und der C--X -Einheit handelt, also um innere Schwingungen, an denen sowohl der Substituent X als auch die angrenzenden Ringatome beteiligt sind.

Tabelle IV zeigt die von Brown et al. ⁴²⁾ sowie Noltes et al. ³¹⁾ gefundenen Frequenzen der X-sensitiven Phenylschwingungen für $\text{X} = \text{Ge}, \text{Sn}$ und Pb im Bereich von 5000 bis 250 cm^{-1} .

X	ω	s	t	y	u	x
Ge	1092	618	325	460	268	-
Sn	1069	618	256	455, 448	-	-
Pb	1060	615	222	448	-	-

Tab. IV: Zuordnung substituentenabhängiger Phenylschwingungen in cm^{-1}

Die substituentenunabhängigen Phenylschwingungen gliedern sich in fünf Gruppen ⁴³⁾. So erscheinen zwischen 3000 und 3050 cm^{-1} die Banden der aromatischen C,H-Valenzschwingungen, zwischen 1300 und 1000 cm^{-1} die der C-C-Valenzschwingungen und zwischen 1300 und 1020 cm^{-1} die der C-H-Deformationsschwingungen in der Ringebene bzw. zwischen 1000 und 700 cm^{-1} aus der Ringebene. Unterhalb 700 cm^{-1} treten nur noch einige wenige Phenylringdeformationsschwingungen auf. Die starke Bande bei 1000 cm^{-1} dürfte einer Ringpulsationsschwingung zuzuordnen sein.

Diese Zuordnungen wurden bisher nur an Phenylsilizium- und Phenylzinnverbindungen bewiesen. Die Gültigkeit für homologe Germanium- und Bleiderivate konnte inzwischen auch gesichert werden ⁴⁵⁾.

Die innerhalb der Fehlergrenzen konstante Lage der substituentenunabhängigen Phenylschwingungen erlaubt bei den folgenden Auswertungen die Anwendung der getroffenen Zuordnungen.

2.5.2 Phosphine des Typs $\text{R}_3\text{Me-PR}_2$

Betrachtet man die Triphenylmetallgruppen und den Diphenylphosphinrest in den Organometallphosphinen sehr grob angenähert als eine schwingende Einheit, was auf Grund der vorstehenden Betrachtungen möglich erscheint, so darf man die Moleküle $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ als einfache Zweimassemoleküle betrachten. Wir dürfen deshalb im Infrarotspektrum nur eine aktive Valenzschwingung erwarten, die im Bereich zwischen 250 und 500 cm^{-1} als starke bis mittelstarke Bande auftreten sollte.

Wir fanden in den Infrarot-Spektren der drei erwähnten Verbindungen neben den substituentenabhängigen und -unabhängigen Phenylschwingungen, die innerhalb der Fehlergrenzen mit den Frequenzangaben bereits beschriebener Phenylmetallverbindungen übereinstimmen, nur je eine neue Bande, die ohne Zweifel den Valenzschwingungen ν Ge-P, ν Sn-P und ν Pb-P zuzuordnen ist. Erwartungsgemäß verschieben sich die Banden mit zunehmender Masse der Triphenylmetallgruppe nach längeren Wellenlängen. Tabelle V zeigt die Zuordnungen der gefundenen Banden.

Zuordnungen	R_3GePR_2	R_3SnPR_2	R_3PbPR_2
v C-H	3076 s	2930 m	3122 s
v C-H	3061 s	2860 m	2970 m
v C-H	3040 s		2942 m
OS	1978 s	1950 s	1976 s
OS	1890 s	1870 s	1905 s
OS	1824 s	1810 s	1828 s
v C-C	1780 s	1575 m	1774 s
v C-C	1666 m	1460 m	1592 m
v C-C	1587 m	1430 st	1572 m
v C-C	1481 m	1373 m	1475 st
v C-C	1430 st	1333 m	1428 st
v C-C			1375 m
v C-C			1325 m
β C-H	1305 s	1300 m	1298 m
β C-H	1266 s	1261 s	1258 s
β C-H	1180 s	1190 s	1156 s
β C-H	1156 m	1155 s	1122 m
β C-H		1150 s	1091 m
β C-H		1123 s	
Ph(w Me)	1092 st	1067 st	1058 m
β C-H	1063 s	1018 m	1021 s
β C-H	1024 s		1014 m
Ph-Ring	996 st	995 st	994 st
γ C-H	976 s	943 s	980 Sch
γ C-H	922 s	913 s	944 s
γ C-H	858 s	748 st	913 s
γ C-H	745 st	738 st	848 s
γ C-H	735 st	725 st	748 Sch
γ C-H	693 st	693 st	741 Sch
γ C-H	678 m	666 m	730 Sch
γ C-H			722 st
γ C-H			691 st
Ph(s Me)	617 s	621 s	617 s
Ph	554 s	556 s	559 s
Ph	500 s	501 s	565 s
Ph	481 s	488 s	461 m
Ph	467 s	478 m	
Ph(y Me)	462 Sch	454 Sch	443 st
	434 s	444 st	436 Sch
		426 s	
		375 s	
v Me-P	378 m	351 m	305 m
Ph(t Me)	331 st	276 m	

Tab. V: Infrarotspektren von R_3GePR_2 , R_3SnPR_2 , R_3PbPR_2
(R = C_6H_5 ; Me = Ge, Sn, Pb)

2.5.3 Phosphine des Typs $(R_3Me)_2PR$

Legt man bei der Betrachtung dieser Moleküle die gleichen Vereinfachungen zu Grunde, wie im vorstehenden Kapitel, und setzt man voraus, daß der Winkel Me-P-Me kleiner als 180° ist, was beim Vorliegen von Phosphor als Brückenatom zwischen den beiden Triphenylelement-Einheiten mit Sicherheit zu erwarten ist, so darf man die Verbindungen $[(C_6H_5)_3Ge]_2PC_6H_5$, $[(C_6H_5)_3Sn]_2PC_6H_5$ und $[(C_6H_5)_3Pb]_2PC_6H_5$ als gewinkelte Dreimassmoleküle der Symmetrie C_{2v} betrachten. Außer den Schwingungen der Triphenylmetallgruppen sind nach diesem Modell nur noch drei Schwingungen zu erwarten, nämlich eine antisymmetrische Valenzschwingung der Rasse B_1 , eine symmetrische Valenzschwingung der Rasse A_1 und eine symmetrische Deformationschwingung der gleichen Rasse.



Abb. 1: Schwingungsformen eines Moleküls der Symmetrie C_{2v}

Hiervon sind die beiden ersten zwischen 500 und 250 cm^{-1} zu erwarten, während die Deformationsbande sicher unterhalb 200 cm^{-1} zu suchen ist. Sondert man aus den Spektren der erwähnten drei Verbindungen die substituentenabhängigen und -unabhängigen Phenylschwingungen aus, so bleiben in jedem Fall nur noch zwei Banden übrig, die wohl eindeutig der antisymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingung des $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Me-P-Me} \\ \diagdown \end{array}$ Gerüsts zuzuordnen sind. Tabelle VI zeigt die Zuordnungen.

Zuordnungen	$(R_3Ge)_2PR$	$(R_3Sn)_2PR$	$(R_3Pb)_2PR$
v C-H	2999 m	3095 st	3078 m
v C-H	2925 m	2970 st	2970 st
v C-H		2910 m	2900 m
OS	1978 s	1960 s	1960 s
OS	1890 s	1865 s	1868 s
OS	1824 s	1840 s	1812 s
OS			1785 s
v C-C	1780 s	1770 s	1628 s
v C-C	1584 m	1640 s	1565 m
v C-C	1480 Sch	1575 s	1470 st
v C-C	1462 st	1474 m	1460 st
v C-C	1432 st	1455 m	1424 st
v C-C	1377 m	1425 st	1374 m
v C-C		1373 m	1324 m
v C-C		1328 m	
β C-H	1305 m	1296 m	1294 m
β C-H	1266 s	1258 s	1255 m
β C-H	1184 m	1183 m	1181 s
β C-H	1154 s	1150 s	1149 m
Ph(w Me)	1092 st	1076 st	1054 st
β C-H	1064 m	1015 m	1010 s
β C-H	1023 m		
Ph-Ring	995 st	992 st	990 st
γ C-H	902 s	979 s	963 s
γ C-H	794 s	962 s	844 s
γ C-H	738 st	905 s	736 Sch
γ C-H	732 st	846 s	722 st
γ C-H	692 st	738 Sch	691 st
γ C-H	680 m	732 Sch	
γ C-H		724 st	
γ C-H		719 Sch	
γ C-H		658 st	
Ph(s Me)	617 s	617 s	617 s
Ph	467 st	476 m	461 m
Ph(y Me)	461 st	444 st	443 st
Ph	456 st	404 s	
Ph		391 s	
v Me-P-Me	392 st	368 st	319 st
v ^{as} Me-P-Me	368 st	327 st	284 st
s	337 st		
Ph(t Me)	327 st	267 st	

Tab. VI: Infrarotspektren von $(R_3Ge)_2PR$, $(R_3Sn)_2PR$, $(R_3Pb)_2PR$
 $(R = C_6H_5; Me = Ge, Sn, Pb)$

Die Verschiebung der Frequenzen ν_{as} Me-P-Me und ν_s Me-P-Me beim Ersatz von Germanium durch Zinn und Blei nach längeren Wellenlängen ist wiederum durch die Massenzunahme der Triphenylmetalleinheiten in der gleichen Reihenfolge verständlich. Die Differenzen $\nu_{as} - \nu_s$ (Me-P-Me) wachsen von 24 cm^{-1} bei der Germaniumverbindung über 41 cm^{-1} bei der analogen Zinnverbindung bis auf 45 cm^{-1} beim Blei-derivat. Das läßt auf eine Winkelaufweitung am Phosphor schließen, was wiederum durch die Vergrößerung der Triphenylmetalleinheiten erklärt werden kann, da notwendigerweise zwei große Triphenylbleigruppen am Phosphor mehr Platz beanspruchen als die kleineren Triphenylzinn- bzw. Triphenylgermaniumreste.

2.5.4 Phosphine des Typs $(R_3Me)_3P$

Nach den bisher gewählten Vereinfachungen haben wir es im vorliegenden Fall mit Viermassemolekülen des Typs AB_3 zu tun. Für eine symmetrische Anordnung dieser vier Massen bestehen zwei Möglichkeiten. Einmal die einer planaren Struktur der Symmetrie D_{3h} und zum zweiten die Struktur einer trigonalen Pyramide der Symmetrie C_{3v} . Abbildung 2 gibt die nach der Gruppentheorie erlaubten Schwingungsmöglichkeiten wieder.

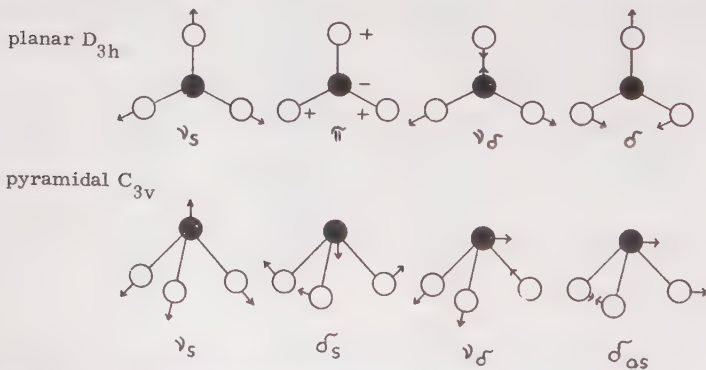


Abb. 2: Schwingungsmöglichkeiten eines Viermassemoleküls

Alle vier Gerüstschwingungen, die die Symmetrie C_{3v} erlaubt, sind infrarot- und ramanaktiv. Die beiden Valenzschwingungen ν_s und ν_σ sollten im Bereich zwischen 250 und 500 cm^{-1} liegen, während die beiden Deformationsschwingungen bei größeren Wellenlängen zu erwarten sind.

Im Gegensatz hierzu ist mit der Schwingung ν_s im Viermassemolekül der Symmetrie D_{3h} keine Dipolmomentänderung verbunden, so daß diese Schwingung infrarotinaktiv sein muß und nur im Ramanspektrum erscheint. Im Erfassungsbereich unseres Infrarotgerätes ist deshalb nur eine einzige Schwingung, nämlich ν_σ zu beobachten.

Dieser Befund erlaubt uns mit Hilfe der Infrarot- und Raman-Spektren festzustellen, ob die von uns dargestellten Organometallphosphine vom Typ $(R_3Me)_3P$ eine planare oder eine pyramidenförmige Struktur besitzen.

Das war vor allem deshalb von Interesse, weil eine planare Struktur der Tris-organometallphosphine die günstigsten Überlappungsmöglichkeiten für $(p \rightarrow d)\pi$ -Mehrfachbindungsanteile erlauben sollte.

Tabelle VII zeigt die Zuordnungen für $[(C_6H_5)_3Ge]_3P$, $[(C_6H_5)_3Sn]_3P$ und $[(C_6H_5)_3Pb]_3P$.

Das Auftreten von zwei Gerüstschwingungen in den Spektren der Tris-triphenylmetall-phosphine (ν_s und ν_σ) erlaubt die Annahme, daß diese Moleküle pyramidal gebaut sind und so der Symmetrieklasse C_{3v} angehören.

Craddock und Mitarbeiter ⁴⁶⁾ haben inzwischen auch das Trigermylphosphin $(H_3Ge)_3P$ untersucht und die aufgefundenen Banden wie folgt zugeordnet: 366 cm^{-1} ν_σ Ge_3P , 322 cm^{-1} ν_s Ge_3P , 112 cm^{-1} δ_{as} , 88 cm^{-1} δ_s . Diese Autoren postulieren hieraus ebenfalls einen pyramidenförmigen Aufbau im Gegensatz zum Trisilylphosphin, aus dessen Schwingungsspektrum Davidson und Mitarbeiter ⁴⁷⁾ eine planare Struktur der Symmetrie D_{3h} ableiten.

Zuordnungen	$(R_3Ge)_3P$	$(R_3Sn)_3P$	$(R_3Pb)_3P$
v C-H	3076 m	3060 m	3076 m
v C-H	3060 s	3015 m	2972 st
v C-H	3040 s		2904 st
OS	1978 s	1962 s	1961 s
OS	1890 s	1890 s	1866 s
OS	1824 s	1820 s	1810 s
OS			1788 s
v C-C	1780 s	1770 s	1629 s
v C-C	1665 m	1640 s	1566 m
v C-C	1587 m	1575 m	1470 st
v C-C	1480 m	1483 m	1464 st
v C-C	1432 m	1430 st	1425 st
v C-C	1334 m	1380 s	1374 m
v C-C		1334 m	1326 m
β C-H	1305 s	1302 m	1296 m
β C-H	1266 s	1260 m	1255 m
β C-H	1181 s	1193 m	1180 s
β C-H	1156 m	1170 s	1146 m
Ph(w Me)	1092 st	1073 st	1052 st
β C-H	1063 s	1032 m	1012 st
β C-H	1024 s		
Ph-Ring	997 st	996 st	996 st
γ C-H	922 s	986 Sch	986 Sch
γ C-H	856 s	948 s	963 s
γ C-H	745 st	910 s	915 s
γ C-H	735 st	858 s	848 s
γ C-H	692 st	727 st	737 Sch
γ C-H	678 m	679 st	724 st
γ C-H		666 Sch	691 st
Ph(s Me)	617 s	617 s	615 s
Ph	471 st		
Ph(y Me)	454 st	453 st	447 st
Ph		445 st	441 st
Ph		420 Sch	
v δ PMe ₃	375 st	347 st	307 st
	338 st		
Ph(t Ge)	330 st		
v PMe ₃	308 st	298 st	283 st
Ph(t Sn)		280 st	

Tab. VII: Infrarotspektren von $(R_3Ge)_3P$, $(R_3Sn)_3P$, $(R_3Pb)_3P$
 (R = C₆H₅; Me = Ge, Sn, Pb)

2.5.5 Unsymmetrische Phosphine

Bei der Zuordnung der Gerüstschwingungsbanden der unsymmetrischen Verbindungen $(C_6H_5)_3Ge-P(C_6H_5)_3-Sn(C_6H_5)_3$ und $(C_6H_5)_3Sn-P(C_6H_5)_3-Pb(C_6H_5)_3$ hat man zu beachten, daß bei vereinfachter Betrachtung diese Moleküle der Punktgruppe C_s angehören. Bei dieser Molekülform $B \overset{A}{\diagup} C$ liegen die drei inneren Schwingungen in einer einzigen Symmetrieklasse (A'). Sie sind alle infrarotaktiv. Für einen angenommenen kopplungsfreien Fall wären es die Schwingungsformen ν_{AB} , ν_{AC} und σ_{ABC} . Durch die Kopplung beteiligen sich aber alle drei inneren Koordinaten mehr oder weniger an den drei Schwingungsformen, die daher von denen des kopplungsfreien Falls abweichen. Der Kopplungseinfluß hängt von dem Verhältnis der Massen und der Kraftkonstante ab. Die niedrigste Schwingung ν_3 hat hierbei auch wieder vorwiegend Deformationscharakter und liegt unterhalb 250 cm^{-1} . Von den beiden Valenzschwingungen gehört bei kleiner Masse C die obere Schwingung vorwiegend zur A-C-Bindung, bei großem C dagegen überwiegend zur A-B-Bindung. Bei annähernd gleichen Massen A und C sind beide Bindungen an den Valenzschwingungen gleichmäßig beteiligt.

Auf die gegebenen Fälle mit A bzw. C = $(C_6H_5)_3Ge$ (304), $(C_6H_5)_3Sn$ (350) und $(C_6H_5)_3Pb$ (430) angewandt bedeutet das, daß bei $R_3Ge-PR-SnR_3$ und $R_3Sn-PR-PbR_3$ die höherliegenden Schwingungen im Bereich der Ge-P- und Sn-P-Frequenzen liegen sollten, während die tiefer liegenden Schwingungen im Bereich von ν_{Sn-P} und ν_{Pb-P} zu finden sein sollten.

Tabelle VIII zeigt die Zuordnung der Frequenzen. Die beiden Frequenzen der Metall-Phosphor-Bindungen liegen sehr gut in den erwarteten Bereichen, was die getroffenen Annahmen auch unter Benutzung dieser sehr weitgehenden Vereinfachungen bestätigt.

Zuordnungen	$R_3GeP(R)SnR_3$	$R_3SnP(R)PbR_3$	$(R_3Sn)_2PGeR_3$	$(R_3Sn)_2PPbR_3$
v C-H	3063 m	3065 m	3058 m	3050 m
v C-H	3012 m	3010 m	3010 m	3030 Sch
OS	1962 s	1960 s	1955 s	1955 s
OS	1885 s	1885 s	1890 s	1880 s
OS	1820 s	1820 s	1820 s	1810 s
OS			1640 s	
v C-C	1575 m	1575 m	1575 m	1560 m
v C-C	1480 m	1480 m	1480 st	1475 st
v C-C	1435 st	1435 st	1425 st	1420 st
v C-C	1380 s	1380 m	1375 st	1370 st
v C-C	1332 m	1335 m	1332 m	1325 s
β C-H	1305 m	1303 m	1302 m	1300 m
β C-H	1162 m	1262 m	1260 m	1260 s
β C-H		1190 m	1190 m	1188 m
β C-H			1158 m	1157 m
Ph(w Ge)	1095 m		1095 m	
Ph(w Sn)	1072 st	1075 st	1072 st	1071 st
Ph(w Pb)		1061 m		1060 m
β C-H	1021 m	1035 m		1020 m
β C-H		1022 m	1021 m	1017 m
Ph-Ring	998 st	999 st	998 st	998 st
γ C-H	988 Sch	914 s	988 Sch	986 Sch
γ C-H	977 s	855 s	977 s	911 s
γ C-H	912 s	728 st	912 s	850 s
γ C-H	850 s	700 st	850 s	725 st
γ C-H	728 st	664 Sch	728 st	698 st
γ C-H	697 st	480 m	698 st	680 Sch
γ C-H	678 m		679 st	658 m
γ C-H	652 m		659 m	
Ph(s Ge)	620 s		620 m	
	478 m			
Ph(y Ge)	462 st			
		457 st		
Ph(y Sn)	446 st	450 st	453 st	453 st
Ph(y Pb)		445 st		443 st
			440 s	420 s
			379 m	
v Ge-P	368 m			
v Sn-P	356 m	341 m		
v MePSn ₂			342 st	347 st
		332 s		
Ph(t Ge)	325 st			
v Pb-P		311 m		
v MePSn ₂			293 s	298 m
Ph(t Sn)	288 s			

Tab. VIII: Infrarotspektren von $R_3GeP(R)SnR_3$, $R_3SnP(R)PbR_3$, $(R_3Sn)_2PGeR_3$, $(R_3Sn)_2PPbR_3$. (R = C_6H_5 ; Me = Ge bzw. Pb)

Eine Diskussion der Spektren von $(R_3Sn)_2PGeR_3$ und $(R_3Sn)_2PPbR_3$ ist auf diese Weise nicht möglich. Man kann nur in einer noch weitergehenden Vereinfachung diese Moleküle vom Typ AB_2C sehr grob annähern wie AB_3 Moleküle der Symmetrie C_{3v} behandeln und erhält dann zwei infrarotaktive Schwingungen ν_s $GePSn_2$ bzw. $PbPSn_2$ und ν_δ $GePSn_2$ bzw. $PbPSn_2$ neben den bereits erwähnten Deformationsschwingungen. Die in Tabelle VIII zugeordneten Schwingungen stimmen auch tatsächlich mit den analogen Frequenzen der symmetrischen Moleküle einigermaßen gut überein.

2.6 Diskussion der Ergebnisse

Die untersuchten Germanium-, Zinn- und Bleiphosphine gehören zur Gruppe der kovalenten IVb-Vb-Verbindungen. Innerhalb dieser Verbindungsklasse wurden in den letzten Jahren die Silizium-Stickstoff-Verbindungen am eingehendsten untersucht⁴⁸⁾. Von großem theoretischem Interesse waren hierbei Vergleiche mit analogen Silizium-Sauerstoff-Verbindungen.

Im Rahmen derartiger Untersuchungen wurden für die Silizium-Stickstoff-Bindung ebenfalls starke $(p \rightarrow d)\pi$ -Mehrfachbindungsanteile diskutiert. Während in den Siloxanen zwei freie Elektronenpaare am Sauerstoff für die Bindungsverstärkung zur Verfügung stehen, kann das Vb-Element Stickstoff in den Silylaminen nur eines mit in die Bindung einbringen. Zum Beweis für die Hypothese der Bindungsverstärkung wurde vor allem die planare Struktur des Tris-trimethylsilyl-amins herangezogen⁴⁹⁾.

Diese Überlegungen wurden in jüngster Zeit auf die schwereren Homologen des Siliziums übertragen. So postulieren Kula et al.⁵⁰⁾ auf Grund spektroskopischer Ergebnisse auch für Organozinnamine $(p \rightarrow d)\pi$ -Bindungsverstärkung.

Ersetzen wir den Stickstoff durch sein nächst höheres Homologes Phosphor, so sollte auf Grund des größeren kovalenten Radius die Überlappungsmöglichkeit seiner besetzten p-Orbitale mit leeren d-Niveaus

des Siliziums ungünstiger sein, als die mit solchen schwererer IVb-Elemente. Für Trisilylphosphin sind wegen seiner planaren Struktur ebenfalls Doppelbindungsanteile gefordert worden ⁴⁷⁾. Untersuchungen von Fritz ⁵¹⁾ sprechen allerdings dagegen. So vermag Trimethylsilyldiäthylphosphin Äthyljodid zu addieren. Das Phosphoniumsalz ist stabil und schmilzt unzersetzt bei 122°C. Auch HJ ⁴⁾ addiert sich als Lewis-säure an das freie Elektronenpaar des Phosphors in Silylphosphinen, was gegen eine Beteiligung in Doppelbindungen zum Silizium spricht. Ähnlich widersprechende Verhältnisse konnten wir bei den Organometallphosphinen feststellen. Der Ablauf der Oxydationsreaktion, die Reaktion mit Schwefel und die Unmöglichkeit einer Phosphoniumsalzbildung verleiten dazu, die Stabilität der Metall-Phosphor-Bindung auf die Beteiligung von $(p \rightarrow d)\pi$ -Doppelbindungsanteilen zurückzuführen. Sobald man, beispielsweise mit Schwefel, das freie Elektronenpaar am Phosphor beansprucht, bricht die Metall-Phosphor-Bindung auf.

Gegen diese Deutung der Verhältnisse in der Germanium-, Zinn- und Blei-Phosphor-Bindung sprechen allerdings die Infrarot-Spektren der Tris-triphenylmetall-phosphine, die nur mit einer pyramidalen Struktur der Verbindungen zu vereinbaren sind. Die Spektren von Trisgermylphosphin ⁴⁶⁾, Tris-trimethylzinn-phosphin ⁵²⁾ und Tris-trimethylzinnarsin ⁵²⁾ erlauben die gleichen Schlüsse.

Ob allerdings eine pyramidale Struktur dieser Verbindungen $(p \rightarrow d)\pi$ -Doppelbindungsanteile ganz ausschließen kann, ist bisher noch nicht bewiesen. Genauere Aussagen über diesen bisher als Arbeitshypothese benutzten Effekt können wohl erst aus theoretischen Berechnungen an derartigen Molekülen gewonnen werden. Wir glauben, daß das freie Elektronenpaar am Phosphor wohl in die Einflußsphäre der Bindung zum IVb-Element mit einbezogen wird, daß aber ein Vergleich mit ähnlichen Verhältnissen in der Si-O-Si-Bindung noch zu grob vereinfacht.

3 Beschreibung der Versuche

3.1 Analysenmethoden

3.1.1 Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff

Die C, H-Analysen wurden in den Instituten für Anorganische Chemie der Universitäten Marburg und Würzburg von Fräulein G. Weiß nach der quantitativen organischen Mikroanalysenmethode durchgeführt.

3.1.2 Metallbestimmungen

Die Analyse von Germanium, Zinn und Blei wurde im Institut für Analytische Chemie der Universität Marburg an einem Röntgenfluoreszenz-Spektrometer vorgenommen. Das Verfahren erlaubt die Bestimmung mehrerer Elemente in benzolischer Lösung nebeneinander. Durch Vergleich der erhaltenen Zählraten mit denen einer Vergleichslösung vorgegebener Zusammensetzung erhält man gute Werte.

3.1.3 Molekulargewichtsbestimmungen

Die Molekulargewichte wurden kryoskopisch in Benzol nach Rast unter Stickstoff ermittelt.

3.2 Durchgeführte Versuche

Versuch 1

Zweck: Darstellung von Triphenylgermaniumbromid

Durchführung: 10 g (0,026 Mol) Tetraphenylgerman werden mit 5 g (0,03 Mol) Brom in 75 g Tetrachlorkohlenstoff sieben Stunden am Rückfluß erhitzt. Während dieser Zeit entfärbt sich die Lösung langsam. Das Lösungsmittel wird anschließend mit dem restlichen Brom abdestilliert. Durch Umkristallisation aus Petroläther oder besser Methylcyclohexan erhält man reines Triphenylgermaniumbromid.

Schmelzpunkt: 137°C

Ausbeute: 8 g (91 % d. Th.)

Ergebnis: Durch Reaktion von Tetraphenylgerman mit elementarem Brom läßt sich in nahezu quantitativer Ausbeute Triphenylgermaniumbromid darstellen.

Versuch 2

Zweck: Darstellung von Triphenylbleichlorid

Durchführung: 20, 2 g (0, 04 Mol) Tetrphenylplumban werden in einen Dreihalskolben gegeben, der mit einem Zuleitungsrohr für Chlorwasserstoffgas und einem Rückflußkühler versehen ist. Hierzu gibt man 300 ml Chloroform und erhitzt die Mischung zum Sieden. Das Tetrphenylplumban löst sich vollständig. Während des Siedens wird mit konzentrierter Schwefelsäure getrockneter Chlorwasserstoff durch die Lösung geleitet. Das Gasstrom darf nicht zu stark sein. Sobald sich die ersten Blättchen von Diphenylbleichlorid gebildet haben, wird der Gasstrom unterbrochen und die Mischung nochmals eine halbe Stunde am Rückfluß gekocht.

Nach dem Abkühlen wird vom ausgefallenen Diphenylbleichlorid abfiltriert und die erhaltene Lösung am Rotavapor bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird im Heißextraktor mit Äthylalkohol extrahiert. Der Alkoholextrakt liefert das Triphenylbleichlorid in weißen, langen Nadeln und Platten.

Schmelzpunkt: 204°C

Ausbeute: 12 g (65 % d. Th.)

Ergebnis: Triphenylbleichlorid läßt sich aus Tetrphenylplumban und Chlorwasserstoff in Chloroform in guten Ausbeuten gewinnen.

Versuch 3

Zweck: Darstellung von Phosphoniumjodid

Durchführung: In einem Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr, Rückflußkühler und Gasableitungsstutzen werden unter trockenem Kohlendioxyd 100 g (3, 23 Mol) weißer Phosphor in trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst. Unter guter Kühlung werden 175 g (1, 38 Mol) Jod in kleinen Anteilen eingetragen. Nach vollzogener Umsetzung wird der Schwefelkohlenstoff abdestilliert. Der letzte Rest wird durch einen Strom von trockenem Kohlendioxyd unter gelindem Erwärmen des Kolbens entfernt. Nach dem Erkalten wird der Kühler durch ein langes, weites Glasrohr ersetzt, dessen freies Ende mit einem Gasableitungsstutzen versehen ist. Durch einen Tropftrichter läßt man 50 ml (2, 28 Mol) Wasser in kleinen Anteilen zu dem Phosphorjodid zulaufen. Bei jedem Zusatz des Wassers findet eine lebhafte Reaktion statt, bei welcher Jodwasserstoff entweicht und Phosphoniumjodid an die Wände des Kolbens und in das weite Glasrohr sublimiert. Nachdem die gesamte Menge des Wassers eingetragen ist, erwärmt man anfangs gelinde, später bis zum schwachen Glühen und treibt das Phosphoniumjodid vollständig in das Glasrohr. Das Rohr nimmt man nach dem Erkalten vom Kolben und entfernt daraus das an den Wänden sitzende Phosphoniumjodid.

Ausbeute: 120 g (46 % d. Th.)

Ergebnis: Aus weißem Phosphor, Jod und Wasser erhält man Phosphoniumjodid in prächtigen farblosen Kristallen.

Versuch 4

Zweck: Darstellung von Phenylphosphin

Durchführung: In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler und KPG-Rührer werden unter einer Stickstoffatmosphäre in 40 ml Äther 2,6 g (0,07 Mol) Lithiumaluminiumhydrid eingetragen und 20 g (0,11 Mol) Phenyldichlorphosphin in 40 ml trockenem Äther langsam unter Eiskühlung zugetropft.

Anschließend wurde die weiße Suspension eine Stunde lang am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurden 5,2 ml (ca. 0,3 Mol) Wasser eingetropft. Diese Mischung kochte man nochmals zwei Stunden am Rückfluß. Die ätherische Lösung wurde über Glaswolle vom weißen, flockigen Niederschlag abfiltriert und über Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Abdekantieren wurde der Äther abgezogen und das zurückbleibende Öl im Vakuum destilliert.

Das übergehende Phenylphosphin ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von penetranter Geruch, die sich an der Luft leicht trübt.

Siedepunkt: 43-45°C/14-15 mm

Ausbeute: 4 g (33 % d.Th.)

Ergebnis: Phenylphosphin läßt sich aus Phenyldichlorphosphin durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in befriedigenden Ausbeuten darstellen.

Versuch 5

Zweck: Darstellung von Phenyldichlorphosphin

Durchführung: 495 g = 315 ml (3,6 Mol) Phosphortrichlorid, 93,5 g = 108 ml (1,2 Mol) trockenes Benzol und 159 g (1,2 Mol) Aluminiumtrichlorid werden unter Rühren bei Feuchtheitsausschluß zwanzig Stunden am Rückfluß erhitzt, wobei die Innentemperatur langsam auf 70°C ansteigt.

Nach Entfernung der Außenheizung wird in die noch heiße Mischung innerhalb einer halben Stunde 184 g = 116 ml (1,2 Mol) Phosphoroxychlorid eingetropft.

Man läßt erkalten und dekantiert den farblosen, flüssigen Anteil vom ausgefallenen hellrotbraunen Aluminiumchlorid-Phosphoroxychlorid-Komplex ab. Letzterer wird anschließend viermal mit je 200 ml Petroläther (Sdp.: 40-60°C) ausgezogen. Der Komplex wird verworfen, die Flüssigkeiten, nachdem ein großer Teil des Petroläthers der Waschflüssigkeit am Rotavapor abgezogen wurde, werden vereinigt und im Vakuum destilliert. Nach wenig Vorlauf geht die Hauptfraktion des farblosen Phenyldichlorphosphin über.

Siedepunkt: 90-95°C/ca. 4 mm

Ausbeute: 129,4 g (60 % d.Th.)

Ergebnis: Phenyldichlorphosphin läßt sich aus Benzol, Phosphortrichlorid und Aluminiumtrichlorid in guten Ausbeuten darstellen.

Versuch 6

Zweck: Darstellung von Diphenylphosphin

Durchführung: In einem 500 ml Kolben mit Rückflußkühler, Calciumchloridrohr sowie Stickstoffein- und -ableitungsrohr gibt man unter einer Stickstoffatmosphäre zu einer Lösung von 52,4 g (0,2 Mol) Triphenylphosphin in 400 ml trockenem Tetrahydrofuran 3 g (0,43 Mol) fein zerschnittenes Lithium.

Unter Dunkelrotfärbung der Lösung setzt nach einiger Zeit eine langsame Reaktion ein, die durch magnetisches Rühren und zehnstündiges Rückflußkochen vervollständigt wird. Man erhält eine dunkelrote, undurchsichtige Lösung, die über Glaswolle von nicht umgesetztem Lithium abfiltriert wird. Die so erhaltene Lösung läßt man aus einem Tropftrichter in dünnem Strahl unter Rühren in einen Liter ausgekochtes, destilliertes Wasser, das unter Stickstoff abgekühlt worden war, einfließen. Es bilden sich zwei Phasen.

Nach der Abtrennung im Scheidetrichter wird die wässrige Phase dreimal mit je 50 ml Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Nacht mit Calciumchlorid getrocknet.

Die gelbe, leicht trübe Lösung wird am Wasserstrahlvakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand am Ölvakuum destilliert. Diphenylphosphin geht als wasserklares, dünnes Öl von unangenehmem Geruch über, während Triphenylphosphin im Destillationskolben zurückbleibt.

Siedepunkt: $111^{\circ}\text{C}/2\text{ mm}$

Ausbeute: 17 g (43 % d. Th.)

Ergebnis: Hydrolysiert man Lithiumdiphenylphosphid unter Stickstoff, so erhält man Diphenylphosphin in 43 % Ausbeute.

Versuch 7

Zweck: Darstellung von Triphenylgermanium-diphenylphosphin

Durchführung: 3,8 g (0,01 Mol) Triphenylgermaniumbromid werden in 20 ml absolutem Benzol unter Stickstoff gelöst. Die farblose, klare Lösung wird nach der Zugabe von 1,9 g (0,01 Mol) Diphenylphosphin magnetisch gerührt. Aus einem Tropftrichter werden zu der benzolischen Lösung 1,01 g = 1,4 ml (0,01 Mol) Triäthylamin, die in 10 ml absolutem Benzol gelöst waren, tropfenweise zugegeben. Beim Eintropfen des Amins entsteht zunächst eine Trübung. Nach vierstündigem Rühren scheidet sich ein weißer, feinkristalliner Niederschlag ab. Nach Stehen über Nacht wird über eine Umkehrfritte abfiltriert. Der Niederschlag besteht aus Triäthylammoniumhydrobromid, das durch Schmelzpunkt und Spektrum identifiziert wurde. Nach dem Einengen des farblosen Filtrates verbleibt ein weißer Rückstand.

Extrahiert man ihn mit wenigen Millilitern Methylcyclohexan und zieht das Lösungsmittel am Vakuum ab, verbleiben schöne weiße, nadel-förmige Kristalle.

Schmelzpunkt: 159-161°C

Ausbeute: 2,35 g (48 % d. Th.)

Analysen: ber. für $C_{30}H_{25}PGe$ (489,11)

	% C	% H	% Ge
gef.	72,97	4,98	14,52
ber.	73,67	5,15	14,84

Molekulargewicht kryoskop. in Benzol 467

Ergebnis: Durch Umsetzung von Triphenylgermaniumbromid und Diphenylphosphin in Benzol bei Gegenwart von Triäthylamin erhält man Triphenylgermanium-diphenylphosphin.

Versuch 8

Zweck: Darstellung von Triphenylzinn-diphenylphosphin

Durchführung: In einem 100 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter, Calciumchloridrohr und Stickstoffeinleitungsrohr werden unter Stickstoff 9,6 g (0,025 Mol) Triphenylzinnchlorid und 4,65 g (0,025 Mol) Diphenylphosphin in 60 ml absolutem Benzol unter magnetischem Rühren gelöst. Aus dem Tropftrichter werden langsam 2,55 g = 3,5 ml (0,025 Mol) Triäthylamin, das über Calciumhydrid absolutiert worden war, zutropft.

Es fällt sofort ein gallertartiger Niederschlag aus, der bei weiterem Rühren kristallin wird. Vom Niederschlag wird über eine Umkehrfritte abgesaugt. Er ist wasserlöslich und erweist sich als Triäthylammoniumhydrochlorid, das bei 252°C schmilzt.

Aus dem benzolischen Filtrat erhält man nach dem Abziehen des Lösungsmittels einen weißen Rückstand, der mit kaltem Pentan gewaschen wird. Nach Umkristallisation aus wenig Benzol/Pentan genügen die Werte der Analysen den berechneten Werten für Triphenylzinn-diphenylphosphin.

Schmelzpunkt: 125-127°C

Ausbeute: 12,2 g (91 % d. Th.)

Analysen: ber. für $C_{30}H_{25}PSn$ (535,21)

	% C	% H	% Sn
gef.	68,20	5,04	21,87
ber.	67,32	4,71	22,18

Molekulargewicht kryoskop. in Benzol 556

Ergebnis: Durch Umsetzung von Triphenylzinnchlorid mit Diphenylphosphin in Benzol erhält man bei Gegenwart von Triäthylamin als Chlorwasserstoffacceptor Triphenylzinn-diphenylphosphin in sehr guter Ausbeute.

Versuch 9

Zweck: Darstellung von Triphenylblei-diphenylphosphin

Durchführung: 4,7 g (0,01 Mol) Triphenylbleichlorid werden in einem 100 ml Dreihalskolben in 60 ml wasserfreiem Benzol unter Stickstoff erhitzt, um die Bleiverbindung teilweise in Lösung zu bringen. Nach dem Erkalten gibt man zu der Reaktionsmischung unter magnetischem Rühren 1,8 g (0,01 Mol) Diphenylphosphin.

Anschließend wird aus einem Tropftrichter 1,0 g = 1,4 ml (0,01 Mol) frisch destilliertes Triäthylamin, in 10 ml Benzol gelöst, zu der Mischung zugetropft. Beim Zutropfen färbt sich die Lösung gelb. Der kristalline Niederschlag der nicht völlig gelösten Bleiverbindung löst sich bei weiterem Rühren zusehends auf. Ein gelartiger, später flockig kristalliner Niederschlag scheidet sich aus. Letzterer wird über eine Umkehrfritte abgesaugt und nach dem Trocknen als Triäthylammoniumhydrochlorid vom Schmelzpunkt 251°C erkannt.

Aus der gelben Lösung wird das Benzol am Ölvakuum ohne zu erwärmen abgezogen. Das resultierende gelbe Öl wird mit Pentan versetzt und bis zur Bildung von Kristallen angerieben. Diese leicht gelb gefärbten Kristalle werden über eine Umkehrfritte abgesaugt und mit wenig kaltem Pentan gewaschen.

Schmelzpunkt: ab 110°C Zers.

Ausbeute: 4,8 g (78 % d. Th.)

Analysen: ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{PPb}$ (623,74)

	% C	% H	% Pb
gef.	58,26	3,98	32,90
ber.	57,77	4,04	33,22

Molekulargewicht kryoskop. in Benzol 639

Ergebnis: Setzt man stöchiometrische Mengen von Triphenylbleichlorid und Diphenylphosphin in Benzol um und bindet den entstehenden Chlorwasserstoff mit Triäthylamin, so erhält man Triphenylblei-diphenylphosphin.

Versuch 10

Zweck: Darstellung von Bis-triphenylgermanium-phenylphosphin

Durchführung: 0,45 g (0,0041 Mol) Phenylphosphin und 3 g (0,0078 Mol) Triphenylgermaniumbromid werden in 20 ml Benzol in einem 50 ml Kolben unter magnetischem Rühren und unter Stickstoff gelöst. Hierzu werden aus einem Tropftrichter 0,97 g = 1,3 ml (0,0096 Mol) Triäthylamin in 5 ml Benzol zugetropft. Es wird 4-5 Stunden gerührt, wobei ein feiner, farbloser Niederschlag ausfällt, der sich zusehends vermehrt. Nach dem Stehen über Nacht wird über eine Umkehrfritte abfiltriert. Der Rückstand ist schön kristallin. Er wird mit Pentan

gewaschen, aus wenig Wasser umkristallisiert und durch Schmelzpunkt (240°C), Infrarotspektrum, C, H- und N-Analysen als Triäthylammoniumhydrobromid identifiziert.

Die benzolische Lösung wird im Vakuum eingedampft. Das zurückbleibende Öl kristallisiert auch mit Pentan nur nach längerem Reiben. Die erhaltene Substanz ist ein weißes Pulver. Durch Umfällen aus Benzol/Pentan erhält man die reine Verbindung.

Schmelzpunkt: $105-110^{\circ}\text{C}$ Ausbeute: 0,9 g (34 % d.Th.)

Analysen: ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{35}\text{PGe}_2$ (715, 92)

	% C	% H	% Ge	% P
gef.	70,40	4,95	19,70	3,90
ber.	70,47	4,92	20,28	4,33

Molekulargewicht kryoskop. in Benzol 696

Ergebnis: Bis-triphenylgermanium-phenylphosphin läßt sich aus Triphenylgermaniumbromid und Phenylphosphin in Gegenwart von Triäthylamin darstellen.

Versuch 11

Zweck: Darstellung von Bis-triphenylzinn-phenylphosphin

Durchführung: In 35 ml Benzol werden in einem mit Stickstoff durchspülten Kolben unter magnetischem Rühren 1,1 g (0,01 Mol) Phenylphosphin und 8,8 g (0,022 Mol) Triphenylzinnchlorid gelöst.

Zu der Lösung wird langsam eine Lösung von 2 g = 2,8 ml (0,02 Mol) Triäthylamin in 5 ml Benzol zugetropft. Es scheidet sich sofort ein farbloser, feinkristalliner Niederschlag aus, der manchmal anfangs etwas ölig wirkt. Nach zweistündigem Rühren und Stehen über Nacht wird über eine Umkehrfritte abfiltriert. Der Rückstand wird mit Pentan gewaschen, aus wenig Wasser umkristallisiert und als Triäthylammoniumhydrochlorid vom Schmelzpunkt $248-250^{\circ}\text{C}$ identifiziert.

Die benzolische Lösung wird am Ölvakuum eingedampft. Der ölige Rückstand kristallisiert bei Zugabe von Pentan. Er wird abfiltriert, umgefällt und unter Stickstoff getrocknet.

Schmelzpunkt: $106-110^{\circ}\text{C}$ Ausbeute: 8,3 g (90 % d.Th.)

Analysen: ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{35}\text{PSn}_2$ (808, 12)

	% C	% H	% Sn
gef.	62,64	4,30	29,40
ber.	62,43	4,37	29,37

Molekulargewicht kryoskop. in Benzol 791

Ergebnis: Bis-triphenylzinn-phenylphosphin läßt sich leicht aus Phenylphosphin, Triphenylzinnchlorid und Triäthylamin darstellen.

Versuch 12

Zweck: Darstellung von Bis-triphenylblei-phenylphosphin

Durchführung: Unter magnetischem Rühren und unter Stickstoffatmosphäre werden 1,3 g (0,012 Mol) Phenylphosphin und 10 g (0,021 Mol) Triphenylbleichlorid in 50 ml Benzol in einem Kolben gemischt. Das Triphenylbleichlorid löst sich nicht vollständig. Aus einem Tropftrichter werden 2,4 g = 3,4 ml (0,022 Mol) Triäthylamin, gelöst in 5 ml Benzol, zugegeben.

Während sich die Lösung gelb färbt, löst sich das Triphenylbleichlorid rasch auf und es scheidet sich ein farbloser, anfangs ölig, später kristalliner Niederschlag aus.

Nach zwei Stunden Rühren und Stehenlassen über Nacht wird über eine Umkehrfritte abfiltriert.

Der Rückstand wurde wie in den vorhergehenden Versuchen als Triäthylammoniumhydrochlorid identifiziert.

Die kanariengelbe Lösung wird im Vakuum eingedampft. Der gelbe, ölige Rückstand kristallisiert nach Zugabe von Pentan und Reiben mit einem Glasstab. Nach Abdekantieren des Pentans bleibt ein gelbes Pulver zurück.

Schmelzpunkt: ab 110°C Zers.

Ausbeute: 7,8 g (75 % d.Th.)

Analysen: ber. für $C_{42}H_{35}PPb_2$ (985,14)

	% C	% H	% Pb	% P
gef.	51,28	3,67	41,70	2,90
ber.	51,21	3,58	42,07	3,10

Molekulargewicht kryoskop. in Benzol 1014

Ergebnis: Bis-triphenylblei-phenylphosphin, leicht aus Phenylphosphin und Triphenylbleichlorid darstellbar, ist ein gelbes Pulver, das sich bei 110°C zersetzt.

Versuch 13

Zweck: Darstellung von Tris-triphenylgermanium-phosphin

Durchführung: In einem 100 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter, Gaseinleitungsrohr und -ausleitungsrohr werden 7 g (0,018 Mol) Triphenylgermaniumbromid unter Stickstoff in 60 ml Benzol gelöst. In diese Lösung leitet man in mäßigem Strom Phosphin, das vorher durch eine Waschflasche mit Benzol/Triäthylamin zur Absorption von eventuell mitgerissenem Jodwasserstoff geleitet worden war.

Während des Durchleitens tropft man ins Reaktionsgefäß 1,85 g (0,018 Mol) Triäthylamin.

Es kommt anfangs zu einer Trübung, später zum Ausfallen eines Niederschlages. Nach vier Stunden wird die Einleitung des Phosphins unterbrochen. Vom ausgefallenen Niederschlag, der etwas amorph ist, wird über eine Umkehrfritte abfiltriert. Er besteht aus Triäthylammoniumhydrobromid vom Schmelzpunkt 246°C .

Bei Einengen der benzolischen Lösung im Vakuum verbleibt ein farbloser, öliges Rückstand. Durch Anreiben mit Pentan ist er zur Kristallisation zu bringen. Umfällen aus Benzol/Pentan liefert das gewünschte Produkt.

Schmelzpunkt: $125-128^{\circ}\text{C}$

Ausbeute: 1,25 g (22 % d.Th.)

Analysen: ber. für $\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{PGe}_3$ (942,68)

	% C	% H	% Ge
gef.	68,14	4,81	23,62
ber.	68,81	4,72	23,09

Molekulargewichtskryoskop. in Benzol 927

Ergebnis: Die Umsetzung von Triphenylgermaniumbromid und Phosphin in Benzol liefert bei Gegenwart von Triäthylamin Tris-triphenylgermanium-phosphin.

Versuch 14

Zweck: Darstellung von Tris-triphenylzinn-phosphin

Durchführung: 4 g (0,0104 Mol) Triphenylzinnchlorid und 1,75 g (0,017 Mol) Triäthylamin werden in einem 100 ml

Dreihalskolben in 55 ml absolutem Benzol unter magnetischem Rühren gelöst. In diese unter Stickstoff befindliche Lösung wird vier Stunden ein langsamer Strom Phosphin (wie in Versuch 13 beschrieben) eingeleitet. Bereits nach 30 Minuten fällt ein feinkristalliner, farbloser Niederschlag aus, der bei Reaktionsende manchmal amorph wurde.

Nach Stehen über Nacht wird über eine Umkehrfritte abfiltriert.

Wäscht man den Niederschlag mit wenig Pentan und kristallisiert aus Methanol um, erhält man Triäthylammoniumhydrochlorid vom Schmelzpunkt 253°C . Seine Identität wurde durch IR-Spektren, C, H, N-Analysen, Halogen- und Amminnachweis gesichert.

Die benzolische Lösung wird im Vakuum eingedampft. Den öligen Rückstand bringt man mit wenig Pentan zur Kristallisation, die ohne Verzögerung eintritt. Umfällen aus Benzol/Pentan liefert die reine Substanz.

Schmelzpunkt: 198°C

Ausbeute: 3,15 g (85 % d.Th.)

Analysen: ber. für $C_{54}H_{45}Sn_3$ (1081,4)

	% C	% H	% Sn
gef.	60,30	4,52	33,20
ber.	60,00	4,20	32,94

Molekulargewicht kryoskop. in Benzol 1005

Ergebnis: Leitet man in eine Lösung von Triphenylzinnchlorid und Triäthylamin in Benzol Phosphin ein, so bildet sich Tri-triphenylzinn-phosphin.

Versuch 15

Zweck: Darstellung von Tris-triphenylblei-phosphin

Durchführung: Unter Stickstoffatmosphäre und magnetischem Rühren wurden 7 g (0,015 Mol) Triphenylbleichlorid in 70 ml Benzol in einem Dreihalskolben suspendiert. Durch Erhitzen bringt man einen Teil der Bleiverbindung in Lösung. Nach dem Erkalten leitet man, wie in den analogen Versuchen beschrieben, einen nicht zu starken Strom Phosphin durch die Mischung.

Aus einem Tropftrichter wird die in 10 ml Benzol gelöste Menge von 1,5 g (0,015 Mol) Triäthylamin tropfenweise zugesetzt.

Hat man ca. zwei Stunden Phosphin eingeleitet, ist die Lösung deutlich gelb gefärbt und ein amorpher Niederschlag hat sich ausgeschieden. (Erwärmt man die Lösung nur leicht, kommt es zu Zersetzungen und ein Metallspegel scheidet sich an der Kolbenwand ab)

Der ausgeschiedene Niederschlag wird über eine Umkehrfritte unter Stickstoff abfiltriert, mit Pentan gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Er besteht aus Triäthylammoniumhydrochlorid und schmilzt bei $253^{\circ}C$. Die Analysenwerte für Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff sind in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten für das Ammoniumsalz.

Die gelbe benzolische Lösung wird am Ölvakuum eingedampft. Dabei darf nicht erwärmt werden. Das zurückbleibende gelbbraune Öl kristallisiert beim Stehenlassen im Kühlschrank unter Pentan. Abfiltrieren und Nachwaschen mit wenig Pentan ergibt ein gelbes Pulver, das selbst unter Stickstoff nur begrenzt haltbar ist.

Schmelzpunkt: ab $128^{\circ}C$ Zers. Ausbeute: 2,8 g (42 % d. Th.)
bei $134^{\circ}C$ völlig schwarz

Analysen: ber. für $C_{54}H_{45}Pb_3$ (1346,57)

	% C	% H	% Pb
gef.	49,10	4,00	45,35
ber.	48,17	3,37	46,16

Molekulargewicht kryoskop. in Benzol 1250

Ergebnis: Die Umsetzung von Triphenylbleichlorid mit Phosphin in Benzol liefert unter Abspaltung von Chlorwasserstoff Tris-triphenylblei-phosphin.

Versuch 16

Zweck: Darstellung von Lithium-triphenylzinn-phenylphosphid

Durchführung: In einem 100 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter sowie Stickstoffein- und-ableitungsrohr werden 2,9 g (0,0036 Mol) Bis-triphenylzinn-phenylphosphin in 30 ml absolutem Benzol gelöst. Unter magnetischem Rühren werden tropfenweise 1,16 ml (0,0036 Mol) einer Lösung von n-Butyl-lithium, deren Gehalt durch Titration gegen n/10 Salzsäure bestimmt worden war, zugesetzt. Bereits nach kurzer Zeit kommt es zu einer Gelbfärbung der Lösung. Durch Erhitzen am Rückfluß wird die Farbe intensiver, wobei fünf-stündiges Kochen die Reaktion beendet. Besser ist, über Nacht zu kochen.

Verwendet man zu wenig Lösungsmittel, so fällt mitunter eine geringe Menge eines gelben Niederschlages aus.

In den folgenden Reaktionen zur Darstellung unsymmetrisch substituierter Organometallphosphine wurde die erhaltene gelbe, benzolische Lösung eingesetzt.

Zieht man aus der Lösung das Lösungsmittel ab, so bleibt ein gelbes Pulver zurück, das gegen Luftfeuchtigkeit sehr empfindlich ist. Die Suspension in Wasser reagiert alkalisch. Versuche, den Lithiumgehalt nach der Extraktion des Pulvers mit Pentan, worin sich Triphenylzinnbutyl löst, zu bestimmen, ergaben Werte, die bei 70 % der Theorie lagen.

Der Pentanextrakt enthält Triphenylzinnbutyl, das durch Schmelzpunkt, C, H-Analysen und vergleichende IR-Spektroskopie identifiziert wurde. Die Analysenwerte des nach der Extraktion zurückbleibenden gelben Pulvers stimmen gut mit den berechneten Werten für das Lithiumsalz überein. Molekulargewichtsbestimmungen schlugen fehl, da sich die Lösungen, wahrscheinlich durch Hydrolyse, stets trübten.

Schmelzpunkt: über 290°C

Analysen: ber. für $C_{24}H_{20}PLiSn$ (465,04)

	% C	% H
gef.	61,41	4,60
ber.	61,93	4,30

Ergebnis: Die Zugabe einer äquivalenten Menge n-Butyl-lithium zu Bis-triphenylzinn-phenylphosphin spaltet die Verbindung in Triphenylzinnbutyl und Lithium-triphenylzinn-phenylphosphid.

Versuch 17

Zweck: Darstellung von Triphenylzinnbutyl

Durchführung: 5,9 g (0,015 Mol) Triphenylzinnchlorid werden in 50 ml Petroläther (40-60°C) gelöst. Zu der Lösung werden tropfenweise 10 ml einer Lösung von n-Butyl-lithium in Petroläther (0,016 Mol) zugesetzt. Die Reaktionsmischung wird magnetisch gerührt. Nach anfänglicher Trübung kommt es zum Ausfallen eines weißen Niederschlages. Läßt man noch eine Stunde rühren, ist die Reaktion beendet. Vom Niederschlag, der aus Lithiumchlorid besteht, wird abfiltriert. Das Filtrat wird bis zur beginnenden Kristallisation eingeeengt.

Schmelzpunkt: 60,5 °C

Ausbeute: 4,7 g (75 % d. Th.)

Ergebnis: Triphenylzinnbutyl ist durch Umsetzung von n-Butyl-lithium mit Triphenylzinnchlorid in Petroläther gut darstellbar.

Versuch 18

Zweck: Darstellung von Triphenylgermanium-triphenylzinn-phenylphosphin

Durchführung: Zu einer klaren, farblosen Lösung von 0,96 g (0,0025 Mol) Triphenylgermaniumbromid in trockenem Benzol wird unter Stickstoff aus einem Tropftrichter eine gelbe Lösung von Lithium-triphenylzinn-phenylphosphid, die aus 2 g (0,0025 Mol) Bis-triphenylzinn-phenylphosphin und 0,8 ml einer Lösung von n-Butyl-lithium in Petroläther (0,0025 Mol) bereitet worden war, tropfenweise zugesetzt. Die Mischung wird unter Stickstoff magnetisch gerührt. Nach vier Stunden hellt sich die Farbe des Reaktionsgemisches auf. Vom ausgefallenen geringen, leicht gelb gefärbten Niederschlag wird über eine Umkehrfritte abfiltriert. Der Niederschlag ist wasserlöslich und zeigt positive Reaktion auf Lithium und Bromid. Die schwach gelb gefärbte benzolische Lösung wird am Ölvakuum eingeeengt. Kurz vor der Trockne wird mit 10 ml kaltem Pentan versetzt. Es fällt ein hellgelber pulvrig kristalliner Niederschlag aus, der abfiltriert und mit einigen Millilitern Pentan gewaschen wird. Die Umfällung erfolgt durch Aufnahme des Pulvers in Benzol und Ausfällen mit Pentan.

Schmelzpunkt: 115-118°C

Ausbeute: 0,6 g (31,5 % d. Th.)
(ber. auf $(C_6H_5)_3GeBr$)

Analysen: ber. für $C_{42}H_{35}PGeSn$ (762,02)

	% C	% H	% Ge	% Sn
gef.	66,10	4,30	7,60	15,60
ber.	66,20	4,60	9,53	15,57

Molekulargewicht kryoskop. in Benzol 705

Ergebnis: Setzt man stöchiometrische Mengen Lithium-triphenylzinn-phenylphosphid und Triphenylgermaniumbromid in Benzol um, so erhält man unter Lithiumbromidabspaltung Triphenylgermanium-triphenylzinn-phenylphosphin.

Versuch 19

Zweck: Darstellung von Triphenylzinn-triphenylblei-phenylphosphin

Durchführung: Die Umsetzung erfolgt analog der in Versuch 18. Zu einer magnetisch gerührten Lösung von 0,6 g (0,00124 Mol) Triphenylbleichlorid in 30 ml trockenem Benzol, das durch Erhitzen in Lösung gebracht wurde, werden nach dem Erkalten 25 ml einer Lösung von Lithium-triphenylzinn-phenylphosphid zugetropft, die aus 1 g (0,00124 Mol) Bis-triphenylzinn-phenylphosphin und 0,4 ml (0,00124 Mol) n-Butyl-lithium in Petroläther hergestellt worden war. Nach 24-stündigem Rühren erhält man eine gelbe Lösung und einen geringen Niederschlag von schwach gelber Farbe, der sich nach dem Abfiltrieren fast völlig in Wasser löst und als Lithiumchlorid bestimmt werden kann.

Engt man die benzolische Lösung ein, so bleibt ein gelbes Öl zurück, das bei Zugabe von Pentan sofort kristallisiert. Nach Dekantieren des Pentan, welches die Hauptmenge des Triphenylzinmbutyls enthält, wird erneut mit wenig Benzol aufgenommen und mit kaltem Pentan ausgefällt.

Schmelzpunkt: ab 110°C Zers.

Ausbeute: 0,28 g (25 % d.Th.)

Analysen: ber. für $C_{42}H_{35}PSnPb$ (896,63)

	% C	% H	% Sn	% Pb
gef.	55,92	3,70	12,60	23,20
ber.	56,26	3,91	13,24	23,12

Molekulargewicht kryoskop. in Benzol 914

Ergebnis: Setzt man aus Bis-triphenylzinn-phenylphosphin und n-Butyl-lithium in stöchiometrischen Mengen hergestelltes Lithium-triphenylzinn-phenylphosphid mit Triphenylbleichlorid in Benzol um, so erhält man unter Lithiumchloridabspaltung Triphenylzinn-triphenylblei-phenylphosphin.

Versuch 20

Zweck: Darstellung von Lithium-bis-triphenylzinn-phosphid

Durchführung: 3,25 g (0,003 Mol) Tris-triphenylzinn-phosphin werden in 30 ml absolutem Benzol gelöst. Zu der klaren, farblosen Lösung gibt man unter Stickstoff aus einem Tropftrichter 1,8 ml einer Lösung von n-Butyl-lithium in Petroläther (0,003 Mol), deren Gehalt nach Hydrolyse mittels Titration gegen n/10 Salzsäure bestimmt worden war.

Schon zu Beginn des Zutropfens tritt eine leichte Gelbfärbung auf. Beim Rückflußkochen über Nacht wird die Farbe intensiver. Die so erhaltene klare, gelbe Lösung wurde zu den nachfolgenden Umsetzungen verwendet. Das gleichzeitig entstehende Triphenylzinnbutyl stört nicht, da es in fast allen organischen Lösungsmitteln gut löslich ist. Versuche, das Lithiumsalz zu isolieren, hatten keinen Erfolg.

Ergebnis: Stöchiometrische Mengen von n-Butyl-lithium spalten aus Tris-triphenylzinn-phosphin einen Triphenylzinnrest ab unter Bildung von Lithium-bis-triphenylzinn-phosphid und Triphenylzinnbutyl.

Versuch 21

Zweck: Darstellung von Bis-triphenylzinn-triphenylgermanium-phosphin

Durchführung: Zu einer Lösung von 1,15 g (0,03 Mol) Triphenylgermaniumbromid in 10 ml Benzol gibt man unter Stickstoff und magnetischem Rühren die in Versuch 20 dargestellte Lösung von Lithium-bis-triphenylzinn-phosphid (0,003 Mol). Nach ca. 30 Minuten trübt sich die Lösung. Ist die Zugabe beendet, wird zum Sieden erhitzt und 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Es fällt ein geringer weißer Niederschlag aus, der nach dem Filtrieren positive Reaktionen auf Lithium und Bromid liefert und sich in Wasser löst.

Das benzolische Filtrat ist leicht gelb gefärbt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels am Ölpumpenvakuum erfolgte bei Zugabe von 10 ml Pentan Kristallisation. Vom hellgelben Kristallpulver wird abfiltriert.

Schmelzpunkt: ab 160°C wachsartig Ausbeute: 1,4 g (44 % D.Th.)

Analysen: ber. für $C_{54}H_{45}PGeSn_2$ (1033,98)

	% C	% H	% Ge	% Sn
gef.	62,00	4,52	6,86	22,64
ber.	62,67	4,35	7,02	22,94

Molekulargewicht kryoskop. in Benzol 1010

Ergebnis: Durch Lithiumbromidabspaltung aus Lithium-bis-triphenylzinn-phosphid und Triphenylgermaniumbromid erhält man in 44 % Ausbeute Bis-triphenylzinn-triphenylgermanium-phosphin.

Versuch 22

Zweck: Darstellung von Bis-triphenylzinn-triphenylblei-phosphin

Durchführung: Zur Synthese dieser Verbindung wurden 3,25 g (0,003 Mol) Tris-triphenylzinn-phosphin in 40 ml Benzol unter Stickstoff gelöst und durch Zusatz von 1,8 ml (0,003 Mol) n-Butyl-lithium in Petroläther gespalten. Die entstehende, tief gelb gefärbte Lösung des Lithiumsalzes in Benzol läßt man aus einem Tropftrichter langsam unter magnetischem Rühren zu einer Suspension von 1,42 g (0,003 Mol) Triphenylbleichlorid in 20 ml Benzol zutropfen. Die Farbe der Suspension ändert sich in ockergelb und ist schließlich nach beendeter Zugabe gelbbraun.

Nachdem noch eine Stunde gerührt worden war, wobei sich das Triphenylbleichlorid zusehends auflöst, wird über Nacht stehengelassen. Vom geringen, gelb gefärbten Niederschlag wird über eine Umkehrfritte abfiltriert. Zieht man diesen Niederschlag mit heißem Wasser aus, läßt sich im wässrigen Auszug Lithiumchlorid eindeutig nachweisen. Aus dem Filtrat wird das Lösungsmittel am Ölvakuum abgezogen. Es verbleibt ein gelber Rückstand, der von schmieriger Konsistenz ist. Durch Zugabe von Pentan kommt es zur Kristallisation.

Nach Filtration und Waschen mit Pentan erhält man ein gelbes Kristallpulver. Aus dem Pentanwaschwasser läßt sich Triphenylzinnbutyl isolieren, das einen Schmelzpunkt von 60°C zeigt.

Das gelbe Kristallpulver erweist sich als die gesuchte Substanz.

Durch zweimaliges Umfällen nach der üblichen Methode gelangt man zu einem konstanten Zersetzungspunkt.

Schmelzpunkt: $167-170^{\circ}\text{C}$ Zers.

Ausbeute: 1,0 g (26 % d. Th.)

Analysen: ber. für $\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{P}\text{Sn}_2\text{Pb}$ (1168,60)

	% C	% H	% Sn	% Pb
gef.	56,05	3,70	20,20	18,15
ber.	55,40	3,85	20,30	17,72

Molekulargewicht kryoskop. in Benzol 1090

Ergebnis: Auch Triphenylbleichlorid setzt sich mit Lithium-bis-triphenylzinn-phosphid unter Lithiumchloridabspaltung zu Bis-triphenylzinn-triphenylblei-phosphin um.

Versuch 23

Zweck: Darstellung von Triphenylgermanium-triphenylzinn-triphenylblei-phosphin

Durchführung: Durch Spaltung von 6,5 g (0,006 Mol) Tris-triphenylzinn-phosphin mit 3,6 ml (0,006 Mol) n-Butyl-lithium unter Stickstoff in 50 ml Benzol erhält man, nachdem man 12 Stunden am Rückfluß gekocht hat, eine klare, tief gelbe Lösung von Lithium-bis-triphenylzinn-phosphid. Diese gelbe Lösung wird aus einem Tropftrichter zu einer Lösung von 2,5 g (0,006 Mol) Triphenylgermaniumbromid in 20 ml Benzol zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wird die Mischung 5 Stunden am Rückfluß erhitzt.

Vom geringen ausgefallenen Niederschlag wird abfiltriert. Er besteht aus Lithiumbromid. Zum benzolischen Filtrat werden unter magnetischem Rühren 3,6 ml (0,006 Mol) einer Lösung von n-Butyl-lithium in Petroläther zugetropft und 12 Stunden am Rückfluß gekocht.

Nach dem Erkalten tropft man die erhaltene klare Lösung zu einer Suspension von 2,85 g (0,006 Mol) Triphenylbleichlorid in 40 ml Benzol.

Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt. Filtration unter Stickstoff führt zu einer klaren, gelben Lösung und einem Niederschlag, in dessen wässrigem Auszug sich Lithium und Chlorid nachweisen lassen.

Zieht man das Lösungsmittel des benzolischen Filtrates ab, so verbleibt ein gelber, pulvriger Rückstand.

Nach zweimaligem Umfällen erhält man ein gelbes Kristallpulver, das im Schmelzpunktsröhrchen bei 140°C erweicht, ab 145°C sich braun verfärbt und bei 152°C sich zersetzt.

Die Lösungen der Umfällungen enthalten das in der Reaktionsfolge entstandene Triphenylzinnbutyl (Schmp. 59°C).

Analysen: ber. für $C_{54}H_{45}PGeSnPb$ (1123,44)

	% C	% H	% Ge	% Sn	% Pb
gef.	57,22	4,34	4,75	15,66	8,95
ber.	57,70	4,00	6,46	10,57	18,44

Molekulargewicht kryoskop. in Benzol 995

Ergebnis: Durch Spaltung von Bis-triphenylzinn-triphenylgermanium-phosphin mit n-Butyl-lithium und nachfolgender Umsetzung mit Triphenylbleichlorid erhält man nicht eindeutig Triphenylgermanium-triphenylzinn-triphenylblei-phosphin, sondern wahrscheinlich ein Gemisch verschiedener Organometallphosphine.

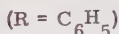
Versuch 24

Zweck: Oxydation von Organometallphosphinen

Durchführung: Eine Lösung von 0,5 - 1 g Organometallphosphin in 10 - 20 ml Benzol werden zu einer Mischung aus 20 ml Äthanol und 10 ml 30 proz. Wasserstoffperoxyd gegeben. Es tritt sofort Reaktion ein, die manchmal sehr heftig verläuft. Der bei der Umsetzung sich bildende, farblose Niederschlag wird abgesaugt und mit Äthanol gewaschen. Die Ausbeuten sind fast quantitativ. Nachfolgende Tabelle zeigt die Analysen der erhaltenen Organometallphosphinate.

Ausgangs- substanz	Oxydations- produkt	% C		% H		°C Schmp.
		ber.	gef.	ber.	gef.	
R_3GePR_2	$R_3GeOP(O)R_2$	69,14	69,27	4,84	4,68	>360
$(R_3Ge)_2PR$	$(R_3GeO)_2P(O)R$	65,98	66,21	4,58	4,42	286
R_3SnPR_2	$R_3SnOP(O)R_2$	63,52	62,90	4,44	3,96	>360
$(R_3Sn)_2PR$	$(R_3SnO)_2P(O)R$	58,93	58,31	4,12	3,97	290
$(R_3Sn)_3P$	$(R_3SnO)_3PO$	56,65	57,14	3,96	3,87	150 Z
R_3PbPR_2	$R_3PbOP(O)R_2$	54,95	53,91	3,84	3,86	300 Z

Tab. IX: Oxydationsprodukte einiger Organometallphosphine



Versuch 25

Zweck: Umsetzung von Bis-triphenylzinn-phenylphosphin mit Schwefel

Durchführung: 2 g (0,0025 Mol) Bis-triphenylzinn-phenylphosphin werden in 100 ml absolutem Benzol unter Stickstoff gelöst. Zu der magnetisch gerührten Lösung werden 238 mg (0,0075 Gramm.) S_8 zugesetzt.

Die gegen Lichteinwirkung mit schwarzem Papier geschützte Reaktionsmischung war nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden leicht getrübt.

Zieht man die Hälfte des Lösungsmittels ab und läßt einige Zeit stehen, so verstärkt sich die Trübung und es fällt ein geringer, leicht gelb gefärbter Niederschlag aus, der nach Filtration und Waschen mit Pentan eine ölig-schmierige Konsistenz besitzt. Ein angefertigtes IR-Spektrum zeigt eine für $P=S$ typische Bande bei 632 cm^{-1} , die auch bei Triphenylphosphinsulfid auftritt.

Beim Einengen des benzolischen Filtrates verbleibt ein farbloser Rückstand, der mit kaltem Pentan gewaschen in einer Menge von 1,3 g anfällt. Sein Schmelzpunkt beträgt 143°C . Auf Grund der nachfolgend aufgeführten C, H- und Schwefel-Analysen, seines Molekulargewichtes und seines IR-Spektrums wurde er als Hexaphenyldizinnsulfid erkannt.

Ausbeute: 71 % d.Th.

Analysen: ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{SSn}_2$ (732, 11)

	% C	% H	% S
gef.	59,10	3,95	4,25
ber.	59,01	4,10	4,38

Molekulargewicht kryoskop. in Benzol 712

Ergebnis: Die Umsetzung von Bis-triphenylzinn-phenylphosphin mit S_8 führt zur Spaltung der Zinn-Phosphor-Bindung unter Bildung von Hexaphenyldizinnsulfid und einer polymeren Schwefelverbindung, die P=S-Gruppierungen enthält.

Versuch 26

Zweck: Umsetzung von Tris-triphenylzinn-phosphin mit Schwefel

Durchführung: 2,15 g (0,002 Mol) Tris-triphenylzinn-phosphin werden in 40 ml absolutem Benzol gelöst. Zu der klaren, farblosen Lösung werden unter Stickstoff 260 mg (0,008 Grammat.) S_8 in 60 ml Benzol zugegeben.

Die mittels dunklem Papier vor Lichteinwirkung geschützte Lösung wird 12 Stunden magnetisch gerührt.

Nach Beendigung der Umsetzung ist ein rötlich gelber Niederschlag ausgefallen, während die Lösung nur ganz schwach gelb gefärbt ist.

Vom Niederschlag wurde abfiltriert. Er enthält keinen Kohlenstoff.

Phosphor und Schwefel lassen sich nach Aufschluß qualitativ nachweisen.

Die benzolische Lösung wird eingengt. Es fällt ein leicht gefärbter kristalliner Niederschlag aus. Dieser schmilzt unscharf bei 117°C .

Das IR-Spektrum ist identisch mit dem Spektrum von Hexaphenyldizinnsulfid.

Nach Umkristallisation des Rückstandes aus Äthanol erhält man reines Hexaphenyldizinnsulfid.

Schmelzpunkt: $140-141^{\circ}\text{C}$

Ausbeute: 1,1 g (50 % d.Th.)

Analysen: ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{SSn}_2$ (732, 11)

	% C	% H	% S
gef.	59,30	3,87	4,50
ber.	59,01	4,10	4,38

Molekulargewicht kryoskop. in Benzol 707

Ergebnis: Elementarer Schwefel (S_8) spaltet in benzolischer Lösung Tris-triphenylzinn-phosphin in Hexaphenyldizinsulfid und eine polymere Schwefel-Phosphor-Verbindung.

Versuch 27

Zweck: Umsetzungen von Tris-triphenylzinn-phosphin mit Alkyljodiden

Durchführung: 1,3 g (0,0012 Mol) Tris-triphenylzinn-phosphin werden in 15 ml absolutem Toluol unter Stickstoff gelöst. Die klare farblose Lösung wird mit Methanol/Trockeneis auf -55°C abgekühlt. Zu dieser kalten Lösung tropft man langsam unter magnetischem Rühren eine Lösung von 0,187 g = 0,096 ml (0,0012 Mol) Äthyljodid in 3 ml Toluol.

Beim langsamen Auftauen des Reaktionsgemisches ist keine Reaktion zu beobachten, auch Rückflußkochen ist erfolglos. Nachdem noch 30 Minuten bei Zimmertemperatur gerührt worden war, wurde am Ölvakuum das Lösungsmittel abgezogen. Es verblieb ein weißer, schön kristalliner Rückstand. Er zeigte einen scharfen Schmelzpunkt von 197°C und sein IR-Spektrum war mit dem des Tris-triphenylzinn-phosphins identisch.

Die Umsetzung äquivalenter Mengen Methyljodid mit Tris-triphenylzinnphosphin brachte das gleiche Ergebnis.

Ergebnis: Aus Tris-triphenylzinnphosphin und Äthyl- bzw. Methyljodid bildet sich bei den im Versuch gewählten Reaktionsbedingungen kein stabiles Phosphoniumsalz.

Versuch 28

Zweck: Alkalische Spaltung von Organometallphosphinen

Durchführung: 0,5 - 1 g der entsprechenden Organometallphosphine werden mit 20 ml Äthanol und 1 g KOH aufgeköcht.

Die Mischung wird anschließend 12 Stunden magnetisch gerührt. Hierbei lösen sich anfangs ausgeschiedene Öle auf.

Säuert man mit konzentrierter Salzsäure an, so fallen Benzolphosphorsäure bzw. Diphenylphosphinsäure aus.

Im Filtrat lassen sich die Metallkomponenten durch Zugabe von Ammoniak fällen.

Die bei der Spaltung der Tris-Verbindungen anfallende Phosphorsäure ist im Filtrat nachweisbar.

Die nachfolgende Übersicht zeigt die Ergebnisse der Spaltungen.

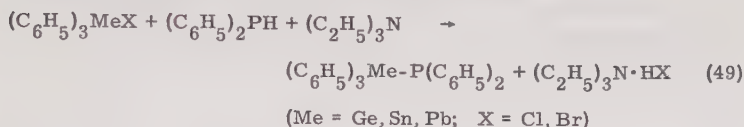
Ausgangs- substanz	Phosphor- komponente	% C		% H		Schmp. °C
		ber.	gef.	ber.	gef.	
R ₃ GePR ₂ R ₃ SnPR ₂ R ₃ PbPR ₂	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{P}=\text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	65,95	64,86 65,77 65,27	5,04	5,10 5,00 4,89	189/190 190 189
(R ₃ Ge) ₂ PR (R ₃ Sn) ₂ PR (R ₃ Pb) ₂ PR	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{P}=\text{O} \\ \\ (\text{OH})_2 \end{array}$	45,54	44,71 45,42 44,89	4,43	4,40 4,46 4,29	157/158 157/158 160
(R ₃ Ge) ₃ P (R ₃ Sn) ₃ P (R ₃ Pb) ₃ P	H ₃ PO ₄					
Ausgangs- substanz	Metall- komponente	% C		% H		Schmp. °C
		ber.	gef.	ber.	gef.	
R ₃ GePR ₂ (R ₃ Ge) ₂ PR (R ₃ Ge) ₃ P	R ₃ GeOH	67,30	67,12 66,85 66,90	4,99	5,10 4,88 4,78	131 132 132
R ₃ SnPR ₂ (R ₃ Sn) ₂ PR (R ₃ Sn) ₃ P	R ₃ SnOH	58,85	58,83 58,71 59,07	4,36	4,48 4,31 4,25	133 134 133
R ₃ PbPR ₂ (R ₃ Pb) ₂ PR (R ₃ Pb) ₃ P	R ₃ PbOH	47,42	46,74 46,89 46,61	3,51	3,70 3,54 3,72	310 Z 305 Z 308 Z

Tab. X: Alkalische Spaltung von Organometallphosphinen

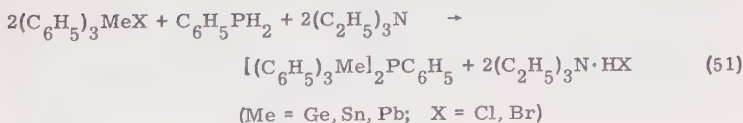
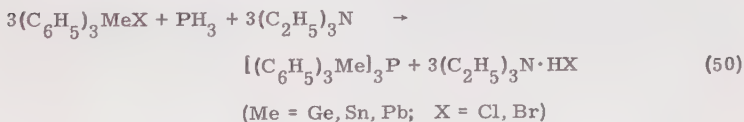
(R = C₆H₅)

Zusammenfassung

Triphenylgermaniumbromid, Triphenylzinnchlorid und Triphenylbleichlorid reagieren in benzolischer Lösung in Gegenwart von Triäthylamin als Chlorwasserstoff-Acceptor mit Diphenylphosphin unter Bildung von Triphenylgermanium-diphenylphosphin, Triphenylzinn-diphenylphosphin und Triphenylblei-diphenylphosphin:

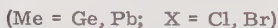
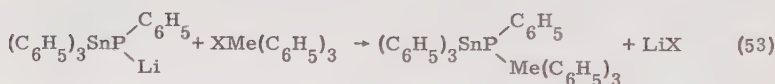
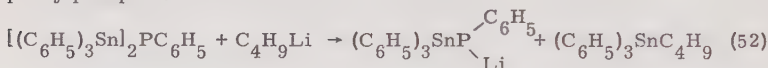


Bis-triphenylgermanium-phenylphosphin, Bis-triphenylzinn-phenylphosphin, Bis-triphenylblei-phenylphosphin, Tris-triphenylgermanium-phosphin, Tris-triphenylzinn-phosphin und Tris-triphenylblei-phosphin konnten auf analogem Wege klarer und übersichtlicher als nach einem, für die beiden Zinnverbindungen bereits beschriebenen Verfahren (Lithiumchlorid-Abspaltung aus Triphenylzinn-lithium und Phenylphosphordichlorid bzw. Phosphortrichlorid) durch Umsetzung von Triphenylgermaniumbromid, Triphenylzinnchlorid und Triphenylbleichlorid mit Diphenylphosphin bzw. Phosphin erhalten werden. Diese Methode erweist sich der Umsetzung von Chlorphosphinen mit Lithiumtriphenylstannan vor allem deshalb überlegen, weil keine Nebenreaktionen unter Ausbildung von Hexaphenyldigerman, Hexaphenyldistannan und Hexaphenyldiplumban auftreten.



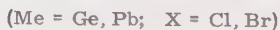
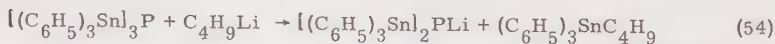
Alle 9 Organometallphosphine konnten in Substanz isoliert und charakterisiert werden.

Lithiumbutyl spaltet Bis-triphenylzinn-phenylphosphin in benzolischer Lösung unter Bildung von Triphenylzinnbutyl und gelbem Lithium-triphenylzinn-phenylphosphid, das wegen seiner extremen Empfindlichkeit gegenüber Hydrolyse und Luftsauerstoff nicht in Substanz isoliert werden kann. Es reagiert mit Triphenylgermaniumbromid und Triphenylbleichlorid unter Bildung von Triphenylgermanium-triphenylzinn-phenylphosphin bzw. Triphenylzinn-triphenylblei-phenylphosphin.



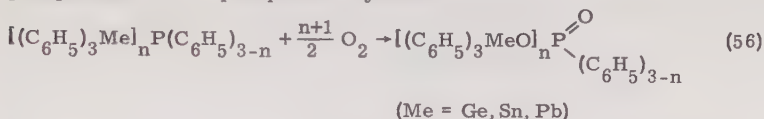
Das noch zur gleichen Reihe gehörende Triphenylgermanium-triphenylblei-phenylphosphin konnte nicht synthetisiert werden, da sowohl Lithium-triphenylgermanium-phenylphosphid als auch das analoge Bleiderivat bisher nicht zugänglich sind.

Bei der Spaltung von Tris-triphenylzinn-phosphin mit einem Äquivalent Lithiumbutyl erhält man Lithium-bis-triphenylzinn-phosphin, welches bei der Umsetzung mit Triphenylgermaniumbromid bzw. Triphenylbleichlorid die erstmalige Darstellung von Bis-triphenylzinn-triphenylgermanium-phosphin bzw. Bis-triphenylzinn-triphenylbleiphosphin gestattet.



Versuche zur Synthese eines Triphenylgermanium-triphenylzinn-triphenylblei-phosphins verliefen erfolglos, da das wahrscheinlich im Verlauf der Reaktion gebildete Produkt nicht von den durch Disproportionierungen mitgebildeten Nebenprodukten, wie beispielsweise den drei symmetrischen Tris-triphenylelement-phosphinen, getrennt werden konnte.

Alle dargestellten Verbindungen sind empfindlich gegenüber Sauerstoff. An der Luft werden sie mehr oder weniger rasch zu Organometall-phosphinaten bzw. -phosphaten oxydiert:



Die Addition von Schwefel erfolgt im Falle des Triphenylzinn-diphenylphosphins unter Bildung von $(C_6H_5)_3SnSP(S)(C_6H_5)_2$, in allen anderen Fällen kommt es zur Spaltung der Zinn-Phosphor-Bindungen, wobei Hexaphenyldizinnsulfid neben polymeren Phosphorsulfiden entsteht. Alkoholische Kalilauge spaltet Organometallphosphine an der Zinn-Phosphor-Bindung unter Bildung charakteristischer Bruchstücke, mit deren Hilfe auf die Strukturen der eingesetzten Ausgangsverbindungen geschlossen werden kann.

Von allen Organometallphosphinen wurden die Infrarotspektren aufgenommen und zugeordnet. Die Frequenzen für die Metall-Phosphor-Bindungen konnten im Bereich zwischen 400 und 250 cm^{-1} aufgefunden werden. Die Differenzen $\nu_{as} - \nu_s$ (Me-P-Me) wachsen von 24 cm^{-1} bei Bis-triphenylgermanium-phenylphosphin auf 45 cm^{-1} beim analogen Bleiderivat. Das läßt auf eine Winkelaufweitung am Phosphor schließen, was durch den größeren Raumbedarf der Triphenylelement-Einheiten in der angegebenen Reihenfolge erklärlich ist.

Das Auftreten von 2 Gerüstschwingungen in den Spektren der Tris-triphenylelement-phosphine im Bereich um 300 cm^{-1} erlaubt die Annahme, daß diese Moleküle pyramidal gebaut sind und somit der Symmetrieklasse C_{3v} angehören.

5 Literaturverzeichnis

- 1) G. Fritz,
Z.Anorg.Allgem.Chem. 280, 332 (1955)
- 2) G. Fritz, G. Poppenburg,
Angew.Chem. 72, 208 (1960)
- 3) G. Fritz, G. Poppenburg, ✓
Angew.Chem. 75, 297 (1963)
- 4) G. Fritz, G. Poppenburg,
Naturw. 49, 449 (1962)
- 5) A.J. Leffler, E.G. Teach,
J.Am.Chem.Soc. 82, 2710 (1960)
- 6) E. Amberger, H. Boeters,
Angew.Chem. 74, 32 (1962)
- 7) F. Glockling, K.A. Hooton,
Proc.Chem.Soc. 146 (1963)
- 8) E.H. Brooks, F. Glockling, K.A. Hooton,
J.Chem.Soc. 4283 (1965)
- 9) W. Kuchen, H. Buchwald
Chem.Ber. 92, 227 (1950)
- 10) A.B. Brucker, H.L. Balaschowa, B. Soborowski,
Dokl.Akad.Nauk SSSR 4, 843 (1960)
- 11) H. Schumann, H. Köpf, M. Schmidt,
Chem.Ber. 97, 1458 (1964)
- 12) H. Schumann, H. Köpf, M. Schmidt,
J.Organometal. Chem. 2, 159 (1964)
- 13) H. Schumann, H. Köpf, M. Schmidt,
Chem.Ber. 97, 2395 (1964)
- 14) H. Schindlbauer, D. Hammer,
Monatsh. Chem. 94, 644 (1963)
- 15) J.G.M. Campell, G.W.A. Fowles, L.A. Nixon,
J.Chem.Soc. 1389 (1964)
- 16) C.A. Kraus, L.S. Forster,
J.Am.Chem.Soc. 49, 497 (1927)
- 17) H. Gilman, D.S. Melstrom,
J.Am.Chem.Soc. 72, 2953 (1950)
- 18) G. Brauer,
Handbuch der Präp.anorg.Chem. Seite 403 (1951)

- 19) W. Kuchen, H. Buchwald,
Chem. Ber. 91, 2296 (1958)
- 20) Houben-Weyl,
Methoden der organischen Chemie Band XII/1, 315 Sttg. (1963)
- 21) H. Köpf,
Dissertation Marburg 1963
- 22) H. Schumann, K.F. Thom, M. Schmidt,
J. Organometal. Chem. 1, 167 (1963)
- 23) H. Schumann, K.F. Thom, M. Schmidt,
J. Organometal. Chem. 2, 361 (1964)
- 24) H. Schumann, K.F. Thom, M. Schmidt,
J. Organometal. Chem. 4, 22 (1965)
- 25) H. Schumann, K.F. Thom, M. Schmidt,
J. Organometal. Chem. 4, 28 (1965)
- 26) O. Scherer, M. Schmidt,
Angew. Chem. 75, 642 (1963)
- 27) P. Jutzi,
Dissertation Marburg 1965
- 28) H. Schmidbaur, H.S. Arnold, E. Beinhofer,
Chem. Ber. 97, 449 (1964)
- 29) A. Roth,
Diplomarbeit Universität Würzburg 1966
- 30) H. Kriegsmann, Geißler H.,
Z. Anorg. Allgem. Chem. 323, 170 (1963)
- 31) J.G. Noltes, M.C. Henry, M.J. Jannssen,
Chem. and Ind. 298 (1959)
- 32) H. Kriegsmann, S. Pischtschan,
Z. Anorg. Allgem. Chem. 308, 212 (1961)
- 33) H. Kriegsmann, G. Kessler,
Z. Anorg. Allgem. Chem. 318, 266 (1962)
- 34) H. Kriegsmann, G. Kessler,
Z. Anorg. Allgem. Chem. 318, 277 (1962)
- 35) H. Kriegsmann, H. Hoffmann, S. Pischtschan,
Z. Anorg. Allgem. Chem. 315, 283 (1962)
- 36) H. Kriegsmann, H. Hoffmann, H. Geißler,
Z. Anorg. Allgem. Chem. 341, 24 (1965)

- 37) H. Schumann, M. Schmidt,
J. Organometal. Chem. 3, 485 (1965)
- 38) L.J. Bellamy, L. Beecher,
J. Chem. Soc. 728 (1953)
- 39) J. Goubeau, G. Wenzel,
Z. Phys. Chem. N.F. 45, 31 (1965)
- 40) J. Goubeau, D. Langhardt,
Z. Anorg. Allgem. Chem. 338, 163 (1965)
- 41) D. Whiffen,
J. Chem. Soc. 1350 (1956)
- 42) D.H. Brown, H. Mohammed, D.W.A. Sharp,
Spectrochim. Acta London 21, 659 (1965)
- 43) V.S. Griffith, G.A. W. Derwish,
J. Mol. Spectry 9, 83 (1962)
- 44) H. Kriegsmann, K.H. Schowtka,
Z. Phys. Chem. 209, 261 (1958)
- 45) H. Schumann,
unveröffentlicht
- 46) S. Craddock, G. Davidson, E.A.V. Ebsworth, L.A. Woodward,
Chem. Comm. 515 (1965)
- 47) G. Davidson, E.A.V. Ebsworth, G.M. Sheldrick, L.A. Woodward,
Spectrochim. Acta London 22, 67 (1966)
- 48) U. Wannagat,
in H.J. Emeleus, A.G. Sharpe "Advances in Org. and
Radiochemistry" Academic Press New York 1964
- 49) J. Goubeau, J. Jimenez-Barbera,
Z. Anorg. Allgem. Chem. 303, 217 (1960)
- 50) M.R. Kula, J. Lorberth, E. Amberger,
Chem. Ber. 97, 2087 (1964)
- 51) G. Fritz,
Angew. Chem. 78, 80 (1966)
- 52) R.E. Hester, K. Jones,
Chem. Comm. 317 (1966)

Lebenslauf

Peter Schwabe

geboren am 01. Juli 1939 in Plauen/Vogtland

Vater: Henry Schwabe

Mutter: Susanna Schwabe, geb. Richter

1945-1953 Grundschulbesuch in Pausa/Vogtland

1953-1955 Besuch der Mittelschule in Plauen

1955 Mittlere Reife

1955-1957 Besuch der Diesterweg-Oberschule in Plauen

1957 Reifeprüfung

1957-1958 Versuchswerker im Kunstseidenwerk Elsterberg

1958 Übersiedlung in die Bundesrepublik

1958-1959 Sonderkurs in Oberurff zur Erlangung des
Sonderzeugnisses zum Reifezeugnis der SBZ

1959-1962 Chemiestudium an der Universität Marburg

1962 Diplom-Chemiker-Vorexamen

1963 Einsemestriges Studium an der Universität Wien

1963-1965 Fortsetzung des Chemiestudiums an der
Universität Marburg

1964 Diplom-Chemiker-Hauptexamen

1964-1965 Diplomarbeit unter Anleitung von Herrn
Prof. Dr. Max Schmidt

1965 ab Mai Anfertigung einer Dissertation unter
Anleitung von Herrn Prof. Dr. Max Schmidt

